



HAL
open science

Rôle des écosystèmes forestiers dans le transfert des HAP de l'atmosphère aux sols : étude des placettes du réseau RENECOFOR

Sara Negro

► **To cite this version:**

Sara Negro. Rôle des écosystèmes forestiers dans le transfert des HAP de l'atmosphère aux sols : étude des placettes du réseau RENECOFOR. Autre. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAA003 . tel-01546348

HAL Id: tel-01546348

<https://theses.hal.science/tel-01546348>

Submitted on 23 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **Chimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Sara NEGRO

Thèse dirigée par **Emmanuel NAFFRECHOUX**
et co-dirigée par **Jérôme POULENARD**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie Moléculaire et
Environnement**
dans l'**École Doctorale SISEO**

Rôle des écosystèmes forestiers dans le transfert des HAP de l'atmosphère aux sols : étude des placettes du réseau RENECOFOR

Thèse soutenue publiquement le **24 janvier 2017**
devant le jury composé de :

M. Henri WORTHAM

Professeur à l'Université Aix-Marseille, Président et Rapporteur

Mme Geneviève CHIAPUSIO

Maître de conférences à l'Université de Franche-Comté, Rapporteur

Mme Laurence GALSOMIES

Ingénieur à l'ADEME, Examineur

M. Yves PERRETTE

Chargé de recherche au CNRS, Université Savoie Mont Blanc, Examineur

M. Manuel NICOLAS

Responsable du réseau RENECOFOR, ONF, Membre invité

M. Emmanuel NAFFRECHOUX

Professeur à l'Université Savoie Mont Blanc, Directeur de thèse

M. Jérôme POULENARD

Professeur à l'Université Savoie Mont Blanc, Co-Directeur de thèse



Résumé

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) constituent un groupe de polluants organiques persistants (POP). Ils sont produits par la combustion incomplète de la matière organique et peuvent être transférés sur de longues distances. Leur nature organique et hydrophobe leur confère une affinité vis-à-vis des surfaces lipidiques et des compartiments contenant de la matière organique. Ils peuvent donc s'adsorber sur les matrices végétales et sur la matière organique des sols. La canopée, du fait de sa rugosité aérodynamique importante, constitue un puits important de HAP.

Dans cette étude, l'évolution de la concentration des HAP a été étudiée sur une vingtaine d'années (de 1993 à 2011), dans la végétation (feuilles/aiguilles), les horizons organiques (OL, OF et OH) et les horizons organo-minéraux (0 – 10 cm, 10 – 20 cm et 20 - 40 cm) des sites forestiers français suivis par le réseau RENECOFOR (Réseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers).

Quatorze sites répartis sur tout le territoire français ont été choisis selon des caractéristiques différentes (essence forestière, climat, altitude, latitude, longitude, type d'humus forestier, contenu de carbone organique). Quatorze HAP considérés comme prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (US-EPA) ont été quantifiés.

Cette étude a mis en évidence l'efficacité de la végétation dans l'enregistrement de l'historique de la qualité de l'air des sites forestiers. Une baisse générale de la concentration des HAP dans la végétation et dans l'atmosphère pendant les vingt dernières années a été constatée.

La végétation accumule les HAP et les transferts vers les horizons organo-minéraux. Le contenu de carbone organique semble être le paramètre principal contrôlant l'accumulation des HAP dans ces horizons. La dynamique des HAP entre les différents compartiments forestiers semble dépendre de leurs propriétés physico-chimiques et de leur capacité à être dissipés (par des mécanismes de lixiviation et de dégradation).

Enfin, cette étude montre que les horizons organo-minéraux des sols forestiers constituent un puits plus important de HAP (légers, intermédiaires et lourds) que la végétation et les horizons organiques dans l'écosystème forestier.

Mots clés : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), forêt, végétation, aiguilles, feuilles, sol, litière, horizons organiques, horizons organo-minéraux, piégeage, adsorption, dynamique, transfert.

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are a group of persistent organic pollutants (POPs). They are produced by incomplete combustion of organic matter and can be transported over long distances in the atmosphere. Because of their organic and hydrophobic nature, they have a strong affinity for lipids and environmental compartments containing organic matter. The forest canopy, which also presents significant aerodynamic roughness, therefore constitutes a potentially important environmental repository for PAHs.

In this study, PAH concentrations have been monitored in three compartments of the forest ecosystem: vegetation (leaves/ needles), and the organic layers (OL, OF and OH) and organo-mineral layers (0-10 cm, 10-20 cm and 20-40 cm) of the soil, at French forest sites monitored by RENECOFOR network (National Network for Long-term Forest Ecosystem Monitoring) over a period of twenty years (1993 to 2011).

Fourteen sites distributed throughout France were selected according to different characteristics (forest species, climate, altitude, latitude, longitude, type of humus, organic carbon content, etc.). Fourteen PAHs, considered as priority pollutants by the United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), were quantified.

This study highlights the efficiency of vegetation in registering the history of air quality at forest sites. A general decrease in the concentration of PAHs in vegetation and in the atmosphere over the past twenty years was observed.

Vegetation accumulates PAHs and transfers them to forest soils. Organic carbon content appears to be the most important parameter controlling PAH accumulation in forest soils. The transfer of PAHs between different soil layers appears also to depend upon their physico-chemical properties and their susceptibility to dissipation mechanisms (i.e. leaching, degradation).

Finally, this study has shown that, in the forest ecosystems studied, the organo-mineral layers of forest soils constitute a more important sink of PAHs than vegetation and organic layers of the soil.

Keywords: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), forest, vegetation, needles, leaves, soil, litter, organic layers, organo-mineral layers, trapping, adsorption, dynamics, transfer.

*“If you don't go after what you want, you'll never have it.
If you don't ask, the answer is always no.
If you don't step forward, you're always in the same place.”*

Nora Roberts

À Maman

Remerciements

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude à l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) et à l'Assemblée des Pays de Savoie (APS) pour le financement de ma thèse. Je remercie Laurence Galsomies pour avoir suivi l'avancement de mon travail, pour avoir accepté de l'examiner, de son soutien et de ses bons conseils.

Ce travail n'aurait pas pu être réalisé sans le soutien logistique de l'Office National des Forêts (ONF) et le Réseau National de suivi à long terme des ECOSystèmes FORestiers (RENECOFOR). Je remercie plus particulièrement Manuel Nicolas, le responsable national du réseau RENECOFOR, pour son soutien du début jusqu'à la fin. Merci d'avoir été toujours disponible pour les réunions, le prélèvement des échantillons à la pédothèque et l'envoi des échantillons qui me manquaient. Merci d'avoir toujours répondu, avec toute gentillesse et générosité, à mes questions et à mes demandes de données.

Je présente mes plus sincères remerciements à Geneviève Chiapusio et à Henri Wortham pour le temps qu'ils m'ont accordé pour rapporter et corriger le manuscrit et à Yves Perrette pour avoir accepté de l'examiner.

Tous mes remerciements à Emmanuel Naffrechoux et Jérôme Poulenard pour m'avoir permis de mener ces travaux de recherche qui ont débouché sur l'obtention de ma thèse.

Je remercie Emmanuel Trouvé et Jean-Luc Besombes qui m'ont permis de finir le travail dans les meilleures circonstances. Je remercie également Micheline Draye de m'avoir toujours écoutée et apporté les meilleurs conseils.

Je remercie Tilman Gocht, Etienne Dambrine et Pierre Paccard pour avoir participé au comité de thèse et pour n'avoir jamais hésité à me donner de bons conseils.

Au laboratoire, j'aimerais remercier Violaine, ma collègue de manips, pour son humour et sa sympathie qui ont rendu le travail sur la paillasse toujours plus amusant.

Je remercie également Nathalie de sa bienveillance et d'avoir été toujours disponible pour répondre à mes diverses demandes de matériels et de produits chimiques.

Je remercie Liliane de m'avoir aidée en me montrant tous les protocoles expérimentaux nécessaires pour quantifier les HAP et de m'avoir accompagnée à la pédothèque pour prélever des échantillons.

Je remercie Philippe. Sans toi, les sorties au terrain et les prélèvements d'échantillons à la Feclaz n'auraient pas pu être possibles (surtout avec la pluie, le froid et les mètres de neige !).

Je remercie également Marion de sa gentillesse et de ses mails de motivation et de soutien. Je te remercie aussi pour avoir partagé tes données qui m'ont permis d'exploiter plus largement les miennes.

Je remercie fortement Benjamin, qui a toujours rendu le travail de recherche plus amusant avec ces blagues et son bon humour. Merci de ta gentillesse, ta sympathie, tes explications, ton soutien et tes encouragements du début jusqu'à la fin de la thèse, même lorsque tu étais à l'autre bout du monde avec les manchots.

Je remercie JC, qui a débloqué très, très souvent les cellules d'ASE et qui a réparé l'ASE lorsqu'elle ne voulait plus fonctionner. Merci d'avoir toujours chanté et rigolé dans la salle de l'HPLC, ce qui a rendu l'intégration des pics toujours plus agréable. Ah oui, merci aussi d'avoir dessiné chaque jour sur le tableau du bureau pour nous montrer tes talents artistiques !

Florie, tu es toute gentille et la meilleure collègue et amie qu'on peut avoir. Merci de m'avoir toujours écoutée et soutenue. J'adorais nos papotages et le temps qu'on passait ensemble dans le bureau. C'était toujours plus facile quand tu étais présente.

Aude, sache que je pense à toi à chaque fois que je vois une éponge. Non, sérieusement, merci d'être simple et toujours souriante. Merci des ondes positives que tu m'envoyais même lorsque des kilomètres nous séparaient. Merci belle Bretonne !

Je remercie également Johanna, qui, même avec le stress de la thèse, a toujours gardé sa sympathie, son sourire et sa motivation.

Je remercie Ameer du soutien constant qu'il m'a offert. Merci de ta gentillesse et de ta sympathie.

Je remercie ma belle Ghaya, qui me soutenait dans tous mes choix personnels et professionnels et qui se souciait toujours de moi, même lorsqu'elle était en Allemagne. J'ai partagé de beaux moments avec toi. Merci d'être si magnifique.

Je remercie Anne, notre belle secrétaire et ma grande sœur française. Sans toi, le séjour en France aurait été beaucoup plus difficile. Tu te souciais toujours de moi. Ta gentillesse, ta sympathie et ton bon cœur m'ont toujours touchée. Je ne peux jamais te remercier assez. Merci d'être la personne que tu es aujourd'hui.

Je remercie également Hanane, Roman, Sabrina, Imad, Sophie, Masroor, Julie, Yann, Alexandre, Christine, Caroline, Yannick, Oumaima, Hanen, Géraldine et tout le personnel du LCME.

Je remercie Mahmoud de m'avoir rassurée concernant mes choix des tests statistiques.

Je remercie Ranime et Lama, qui m'ont donné le soutien et la force nécessaire avant la soutenance, quand j'étais au plus bas.

Je remercie Maya et Mazhar qui m'ont accueillie le premier mois en France, qui se souciaient toujours de moi et qui m'invitaient très souvent autour d'une table libanaise très délicieuse.

De plusieurs coins du monde, je remercie Karim, Noha, Maryam, Amany, Akram, Ranim, Hoda et Hazar, qui m'ont toujours soutenue et encouragée, surtout dans les moments très difficiles et même lorsqu'ils étaient loin de moi. Merci d'être si magnifiques.

Je remercie beaucoup ma famille de l'est de la France, où se trouve le grand froid ! Anne, Eric, Florian, Aline, Tanette, Mamie et Papy (des deux côtés) qui m'ont soutenue constamment et m'ont toujours mise en valeur. Merci d'avoir toujours eu les bras et le cœur ouverts pour moi. La famille Masson et la famille Wipf-Scheibel : je ne me sentais jamais toute seule grâce à vous, merci beaucoup.

Je remercie ma propre famille, Maman, Papa, ma sœur, mon frère et leur famille adorable. Merci de m'avoir soutenue dans tous mes choix, d'avoir toujours cru en moi, d'être toujours là et de m'avoir toujours entourée avec amour. Merci, est un mot très simple comparé au soutien que vous m'avez offert. Sachez que j'ai de la chance de vous avoir, je vous aime très, très fort.

Je n'oublie pas mes petites boules de poils, qui ont rendu mes journées toutes seules à Montpellier toujours plus agréables : Tommy et Tigrou qui sont partis trop tôt ! Et Câline, mon « amour » !

Je remercie Sylvain, mon coach de vélo, de natation, de ski, de randonnée, de tennis, mon correcteur personnel de français, ah oui... et mon chéri. Tu as cru en moi jusqu'à la fin. Je ne me suis jamais sentie seule à tes côtés. Tu as rendu les problèmes toujours moins graves et plus faciles à gérer. Merci de l'amour inconditionnel que tu m'as offert ! J'ai tellement de la chance de t'avoir.

Aucun mot, en aucune langue, ne peut me servir à exprimer ma gratitude, à l'égard de Mike Howsam. Merci de m'avoir relevée à chaque fois que je tombais, d'avoir gardé confiance en moi lorsque je la perdais. Je veux vous exprimer ma profonde reconnaissance pour votre soutien sans faille et vos conseils si précieux. Vous étiez présent malgré la distance, jusqu'aux dernières heures avant la soutenance, et bien après. Merci d'avoir cru en moi. Merci pour votre gentillesse, votre patience et votre sympathie. Merci d'être un scientifique qui garde une grande humanité, merci, Monsieur, d'être tout simplement, vous-même !

Enfin, merci à tous ceux que je n'ai pas pu citer ici.

Table des matières

Liste des abréviations.....	1
Généralités	3
Introduction générale.....	5
Chapitre I - Synthèse Bibliographique.....	10
I. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	11
I.1. Généralités sur les HAP	11
I.2. Sources de HAP	11
I.3. Toxicité et réglementations	14
I.4. Propriétés physico-chimiques des HAP	14
II. Dynamique des HAP dans l'atmosphère	16
III. Biosurveillance végétale des HAP atmosphériques	18
IV. Effet filtre de la forêt	19
IV.1. Interception des HAP par la canopée	19
IV.2. Transfert air-végétation	20
IV.2.1. Dépôt de HAP en phase gazeuse	21
IV.2.2. Dépôt de HAP en phase particulaire	21
IV.3. Facteurs influençant le piégeage des HAP par la végétation	23
IV.3.1. Coefficient de partage octanol-air K_{OA}	23
IV.3.2. Caractéristiques des plantes	25
IV.3.3. Âge de la feuille	27
IV.3.4. Facteurs environnementaux	29
IV.4. Variabilité temporelle de la concentration des HAP dans la végétation	31
IV.5. État des lieux : niveau de concentration des HAP dans la végétation forestière des sites ruraux et des sites de fond.....	33
V. Les HAP dans les sols forestiers	34
V.1. Horizons organiques.....	34
V.2. Horizons organo-minéraux.....	36
V.3. Devenir des HAP dans les sols forestiers	39
V.3.1. Volatilisation	39
V.3.2. Lixiviation	39
V.3.3. Biodégradation	39
VI. Dynamique des HAP dans les écosystèmes forestiers	41
VI.1. Transfert des HAP atmosphériques vers les sols forestiers	41
VI.2. Stock de HAP dans les sols forestiers	42
VI.3. Temps de résidence	43
Chapitre II - Matériels et Méthodes	46
I. Sites d'étude	47
I.1. Le réseau RENECOFOR.....	47
I.2. Sites d'étude	48
II. Stratégie d'échantillonnage.....	52
II.1. Échantillons foliaires : feuilles et aiguilles.....	52
II.1.1. Prélèvement	52
II.1.2. Stockage en pédothèque	53
II.2. Échantillons des sols	53
II.2.1. Prélèvement par la méthode des grappes.....	53
II.2.2. Stockage en pédothèque	56
II.2.3. Analyses physico-chimiques des échantillons	56
II.3. Conditionnement des échantillons.....	57
III. Protocole d'échantillonnage à la pédothèque	57

IV.	Analyse chimique des échantillons	58
V.	Caractéristiques de la méthode analytique.....	59
V.1.	Limite de détection et limite de quantification	59
V.2.	Répétabilité	59
V.3.	Rendement.....	60
Chapitre III - Efficacité du piégeage des HAP atmosphériques par la végétation		63
I.	Profils des HAP	65
I.1.	Comparaison avec les profils des HAP dans l'air	67
I.2.	Variabilité spatiale.....	69
I.3.	Variabilité temporelle.....	69
II.	Concentrations des HAP	71
II.1.	Variabilité spatiale.....	75
II.1.1.	Type d'essence forestière	75
II.1.2.	Influence des paramètres environnementaux.....	77
II.2.	Variabilité temporelle.....	80
III.	Masse des HAP dans la végétation.....	84
III.1.	Masse des HAP dans les sites d'étude.....	84
III.2.	Masse des HAP dans la forêt française	86
IV.	Conclusion	89
Chapitre IV - Contamination en HAP dans les horizons organiques et organo-minéraux		91
I.	Horizons organiques	93
I.1.	Avant-propos	93
I.2.	Profils des HAP	94
I.3.	Concentration des HAP	96
I.3.1.	Influence du type d'humus	99
I.3.2.	Distribution verticale des HAP.....	100
II.	Horizons organo-minéraux	104
II.1.	Profils des HAP.....	104
II.2.	Distribution des HAP dans l'ensemble de l'écosystème forestier	106
II.3.	Concentration des HAP	107
II.3.1.	Variabilité spatiale : influence du contenu de carbone organique	109
II.3.2.	Distribution verticale des HAP.....	112
II.3.3.	Variabilité temporelle	115
III.	Enrichissement entre les horizons organiques et les horizons organo-minéraux	116
IV.	Conclusion	118
Chapitre V - Dynamique des HAP dans les écosystèmes forestiers		120
I.	Flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles.....	122
I.1.	Caractérisation du flux de biomasse foliaire sénescente	122
I.2.	Estimation du flux annuel des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles	122
I.3.	Flux annuel des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles	124
I.4.	Estimation des flux des HAP associés aux dépôts secs et humides.....	126
II.	Stock des HAP dans les sols forestiers	129
II.1.	Horizons organiques.....	129
II.1.1.	Calcul de stock	129
II.1.2.	Niveau de stock des HAP	129
II.2.	Horizons organo-minéraux.....	130
II.2.1.	Calcul de stock	130
II.2.2.	Stock des HAP.....	131
III.	Stock des HAP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier	133
IV.	Temps de résidence des HAP dans les sols forestiers	137
V.	Conclusion	140
Conclusion générale et perspectives		142

Bibliographie	152
Liste des figures.....	165
Liste des tableaux.....	168
Annexes	170
Annexe A.....	171
Annexe B.....	177
Annexe C.....	197
Annexe D.....	200
CHS35	201
CPS77.....	206
EPC08.....	211
EPC63.....	216
HET30	221
HET64	226
PM17	231
PM40a	236
PM72	241
PS76.....	246
SP05.....	251
SP11.....	256
SP38.....	261
SP57.....	266

Liste des abréviations

ACE : acénaphène
ACY : acénaphylène
ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
ANT : anthracène
BaA : benzo(a)anthracène
BaP : benzo(a)pyrène,
BbF : benzo(b)fluoranthène
BghiP : benzo(g,h,i)pérylène
BkF : benzo(k)fluoranthène
C/N : rapport carbone organique/azote total
CHR : chrysène
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer
CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
Corg : carbone organique
CV : coefficient de variation
DbahA : dibenzo (a,h) anthracène
DDT : dichloro-diphényl-trichloroéthane
EMEP : European Monitoring and Evaluation Programme
ESB : German Environmental Specimen Bank
FAO : Food and Agriculture Organization
FLA : fluoranthène
FLU : fluorène
HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques
HCB : hexachlorobenzène (HCB)
HSD : honest significant difference
IGN : Institut Géographique National
INRA : Institut Nationale de la Recherche Agronomique
IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
IP : indéno (1, 2,3- cd) pyrène
K_{AW} : coefficient de partage air-eau
K_H : constante de Henry
K_{OA} : coefficient de partage octanol-air
K_{OC} : coefficient de partage carbone organique-eau
K_{OW} : coefficient de partage octanol-eau
K_{VG} : coefficient de partage végétation-phase gazeuse
LAURE : Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie
LAS : Laboratoire d'Analyses des Sols
M : poids moléculaire
MO : matière roganique
MOD : matière organique dissoute
NAP : naphtalène
ONF : l'Office National des Forêts
PCB : polychlorobiphényle

PER : pérylène
PEhd : polyéthylène haute densité
ph : poids humide
PHE : phénanthrène
PM : particulate matter
PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE)
POP : polluants organiques persistants
ps : poids sec
P_v : pression vapeur saturante
PVC : polychlorure de vinyle
PYR : pyrène
RENECOFOR : REseau National de suivi à long terme des ECOsystèmes FORestiers
URSAVE : Unité de Service Analyses Végétales et Environnementales
US-EPA : United-States Environmental Protection Agency

Généralités

Dans le présent manuscrit :

- Le nom vernaculaire (nom commun) des espèces végétales forestières sera utilisé au lieu du nom scientifique (nom latin) afin d'éviter toute confusion.

Nom vernaculaire	Nom scientifique
Chêne pédonculé	<i>Quercus robur</i>
Chêne sessile	<i>Quercus petrea</i>
Chêne vert	<i>Quercus ilex</i>
Cornouiller	<i>Cornus mas</i>
Douglas	<i>Pseudotsuga menziesi</i>
Épicéa commun	<i>Picea abies</i>
Épicéa de l'Himalaya	<i>Picea smithiana</i>
Érable à sucre	<i>Acer saccharum</i>
Érable sycomore	<i>Acer pseudoplatanus</i>
Hêtre	<i>Fagus sylvatica</i>
Mélèze	<i>Larix decidua</i>
Pin blanc	<i>Pinus strobus</i>
Pin d'Alep	<i>Pinus halepensis</i>
Pin laricio	<i>Pinus nigra laricio</i>
Pin maritime	<i>Pinus pinaster</i>
Pin noir	<i>Pinus nigra</i>
Pin parasol	<i>Pinus pinea</i>
Pin sylvestre	<i>Pinus sylvestris</i>
Sapin pectiné	<i>Abies alba</i>

Tableau 0-1 : Noms vernaculaires et noms scientifiques des espèces forestières citées dans le manuscrit

- Malgré le fait que les aiguilles des arbres sont des formes particulières des feuilles, les deux termes « aiguille » et « feuille » seront utilisés séparément pour distinguer les feuilles des résineux des feuilles des feuillus, respectivement.
- Les sites de fond ne sont pas considérés comme des sites ruraux. Un site de fond est un site non peuplé et loin de toute source de HAP tandis qu'un site rural est un site faiblement peuplé, en dehors des limites d'une ville ou d'un site urbain.

Introduction générale

La pollution atmosphérique est définie, par la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie (LAURE, 1996), comme « l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ».

Parmi les nombreux polluants présents, les polluants organiques persistants (POP) désignent un ensemble de substances chimiques qui possèdent quatre caractéristiques : la persistance, la bioaccumulation, la toxicité et la mobilité. Plusieurs accords internationaux visent à limiter les émissions de POP. Les deux textes majeurs sont le protocole d'Aarhus, qui concerne les POP, signé le 24 juin 1998 dans le cadre de la convention de Genève sur la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance et la convention de Stockholm signée en mai 2001 dans le cadre du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Les POP concernés par ces textes sont les dioxines et furanes, l'hexachlorobenzène (HCB), les polychlorobiphényles (PCB), certains retardateurs de flamme bromés (RFB) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

Les HAP sont des composés organiques semi-volatils, qui se distribuent dans l'atmosphère entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Ils sont principalement formés par des processus de combustion incomplète de la matière organique tels que la combustion de la biomasse, du pétrole et du charbon. Les sources sont donc multiples : transport routier, procédés industriels, chauffage domestique, feux de forêt, etc. (Galarnau, 2008; Nikolaou et al., 1984; Ravindra et al., 2008; Simoneit, 2002; Tobiszewski et Namieśnik, 2012). En raison de leur toxicité et de leur ubiquité, ils sont reconnus comme substances prioritaires par la directive européenne 2000/60/EC. En termes de qualité, les teneurs pour le benzo(a)pyrène sont réglementées dans l'air ($[BaP]_{\max} = 1 \text{ ng/m}^3$ d'air) et dans l'eau ($[BaP]_{\max} = 10 \text{ ng/L}$ d'eau).

Les surfaces continentales, comme les étendues d'eau, les sols ou encore la végétation sont des puits pour les HAP atmosphériques (Simonich et Hites, 1994a). Les étendues forestières, couvrant au total près de quatre milliards d'hectares (données FAO (Food and Agriculture Organization)), agissent de manière efficace pour transférer les HAP du compartiment aérien (de la basse troposphère) aux sols (Simonich et Hites, 1994a).

La canopée joue donc un rôle de filtre physico-chimique de l'air troposphérique en permettant la rétention physique de l'aérosol atmosphérique (phase particulaire des HAP) et l'adsorption chimique des HAP gazeux sur les aiguilles ou les feuilles (McLachlan et Horstmann, 1998; Wagrowski et Hites, 1996). Cet effet est appelé effet filtre de la forêt ou « Forest Filter Effect ». Bien que les mécanismes responsables de ce transfert soient assez bien identifiés, il n'existe que très peu de données disponibles permettant de quantifier les masses annuelles des HAP transférés au sol par rapport aux quantités émises annuellement dans l'atmosphère.

Simonich et Hites (1994) ont estimé que $44 \pm 18\%$ de la masse des HAP émis dans l'atmosphère ont été piégés par la végétation en zone semi-urbaine. Ce pourcentage a été revu postérieurement à 4% (Wagrowski et Hites, 1996) suite à de nouveaux prélèvements de différentes espèces d'arbres dans différentes régions (rurales et urbaines).

De plus, une fois les HAP transférés aux sols, leur devenir n'est qu'imparfaitement connu. Ces polluants peuvent en effet fortement s'adsorber sur la matière organique (Wilcke, 2000)

et pourraient donc résider plusieurs années dans les sols (Howsam et al., 2001; Matzner, 1984). Le sol peut toutefois ne pas se comporter comme un puits permanent : plusieurs mécanismes (lixiviation par les eaux d'infiltration, volatilisation à l'atmosphère, photodégradation ou encore biodégradation) sont susceptibles d'éliminer ou de transférer les HAP du sol vers un autre compartiment (par exemple les eaux souterraines) (Figure 0-1).

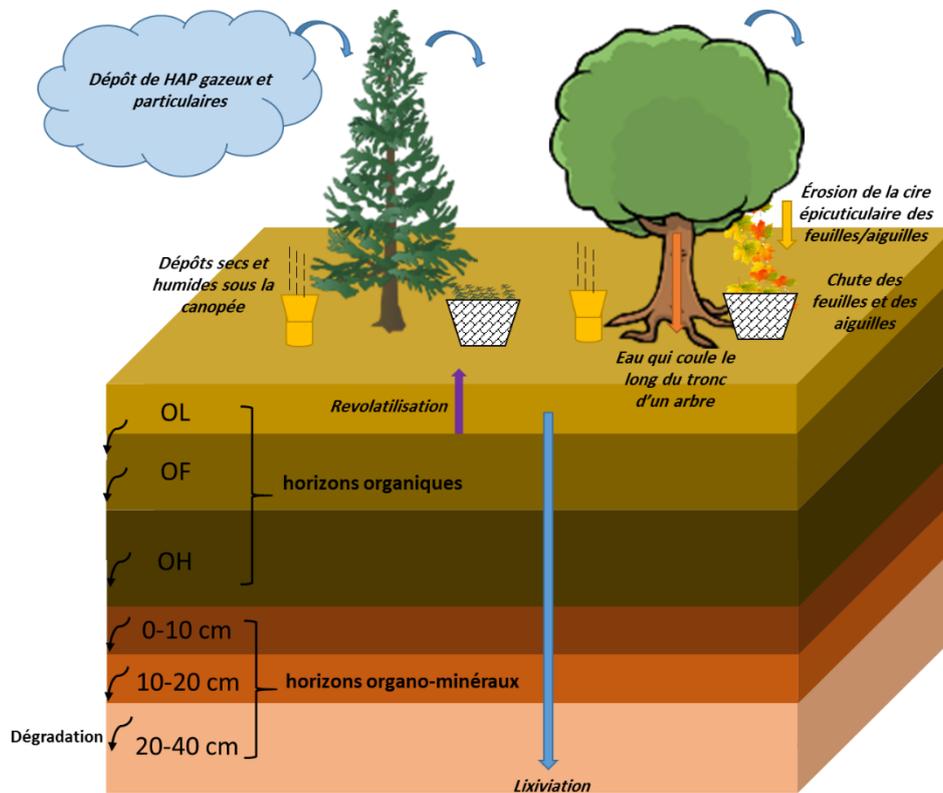


Figure 0-1 : Cycle biogéochimique des HAP à l'interface air-végétation-sol (inspiré de Moeckel et al. (2009))

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est de déterminer le rôle de la forêt dans le transfert des HAP atmosphériques vers les sols forestiers et d'étudier leur dynamique dans les sols forestiers. Pour parvenir à ces objectifs, l'évolution spatiale et temporelle des quantités de HAP fixés par la canopée (feuilles et aiguilles de l'année) et stockées dans les sols forestiers (horizons organiques et horizons organo-minéraux) a été étudiée sur une vingtaine d'années (1993-2011). Ce travail a bénéficié du soutien logistique de l'ONF (Office National des Forêts) par la mise à disposition des données et des échantillons du réseau RENECOFOR (Réseau National de suivi à long terme des ECOSystèmes FORestiers).

Le Chapitre I présente le contexte de l'étude et intègre une analyse bibliographique détaillée sur l'effet filtre de la forêt et sur les différents mécanismes intervenant dans le transfert des HAP atmosphériques vers la canopée et vers les sols forestiers. Les différents paramètres qui peuvent influencer le piégeage des HAP par la végétation et par les sols forestiers seront également discutés. De plus, les mécanismes de dissipation des HAP et leurs temps de résidence dans les sols forestiers seront étudiés pour une meilleure compréhension du devenir des HAP dans ce compartiment.

Le Chapitre II expose les caractéristiques des sites choisis (localisation, essences forestières, type de sol, altitude, etc.). Il décrit également les stratégies d'échantillonnage mises en place pour les échantillons foliaires (feuilles/aiguilles), les horizons organiques et les horizons organo-minéraux et les dates de prélèvements. Enfin, le protocole expérimental de la méthode de quantification des concentrations des HAP de différentes matrices est détaillé.

Le Chapitre III est consacré à la végétation (Figure 0-2). Dans ce chapitre, l'évolution spatio-temporelle des profils et des concentrations des HAP est étudiée. Ainsi, l'influence de différents paramètres environnementaux sur la quantité de HAP fixés par la végétation et l'efficacité d'enregistrement de l'évolution temporelle de la qualité de l'air par la végétation entre 1993 et 2011 sont mises en évidence. Enfin, la capacité du piégeage des HAP atmosphériques par la forêt est déterminée et discutée.

Le Chapitre IV est dédié aux horizons organiques et aux horizons organo-minéraux (Figure 0-2). L'évolution spatio-temporelle des profils et des concentrations des HAP est examinée. Le paramètre principal influençant le piégeage des HAP par ces horizons est déterminé. La distribution verticale des HAP entre les différentes couches est étudiée (en termes de profils et de concentrations). Ainsi, le transfert des HAP entre les différentes couches est mis en relation avec leurs propriétés physico-chimiques et avec les caractéristiques des sols.

Dans le Chapitre V (Figure 0-2), les flux des HAP associés à la chute des feuilles et des aiguilles sont quantifiés et les dépôts totaux sont ainsi estimés. Ceci permet d'évaluer la contribution de chaque processus de dépôt des HAP dans leur transfert entre l'air et le sol. Le stock des HAP dans les sols est également quantifié pour déterminer le puits principal des HAP dans l'écosystème forestier. Enfin, les temps de résidence des HAP dans les horizons organiques et dans les horizons organo-minéraux sont estimés. Ceci permet d'expliquer le devenir des HAP dans les sols forestiers en fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

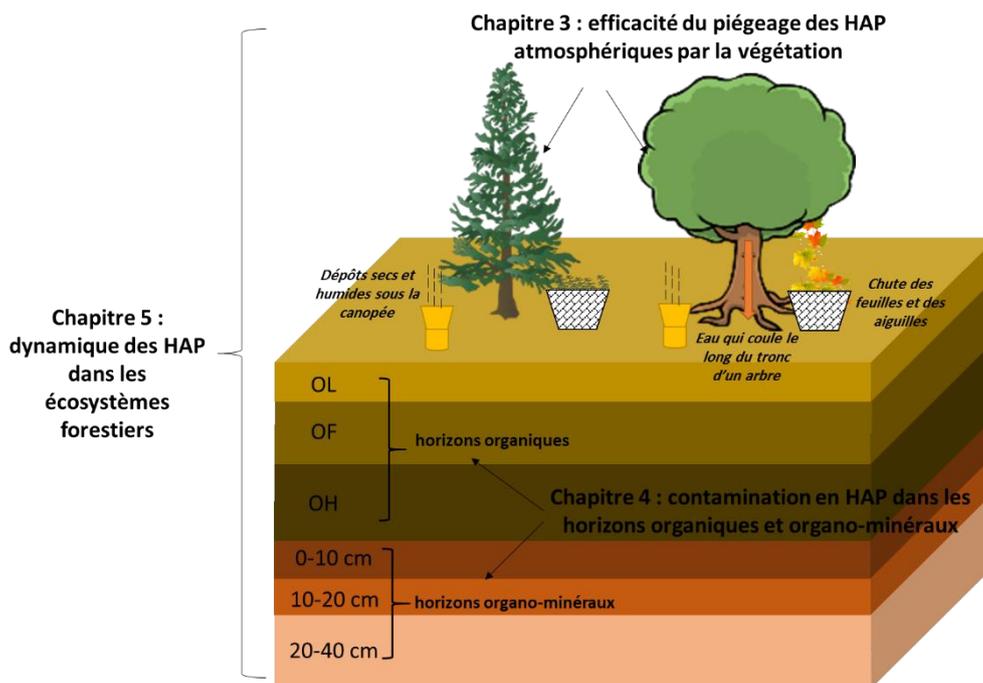


Figure 0-2 : Plan du manuscrit

Chapitre I - Synthèse Bibliographique

I. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

I.1. Généralités sur les HAP

Les HAP sont des composés organiques neutres apolaires, constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène et d'au moins deux cycles aromatiques benzéniques. Certains HAP contiennent du soufre, de l'azote ou de l'oxygène. Seize HAP ont été désignés comme prioritaires par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (US-EPA) (Figure I-1).

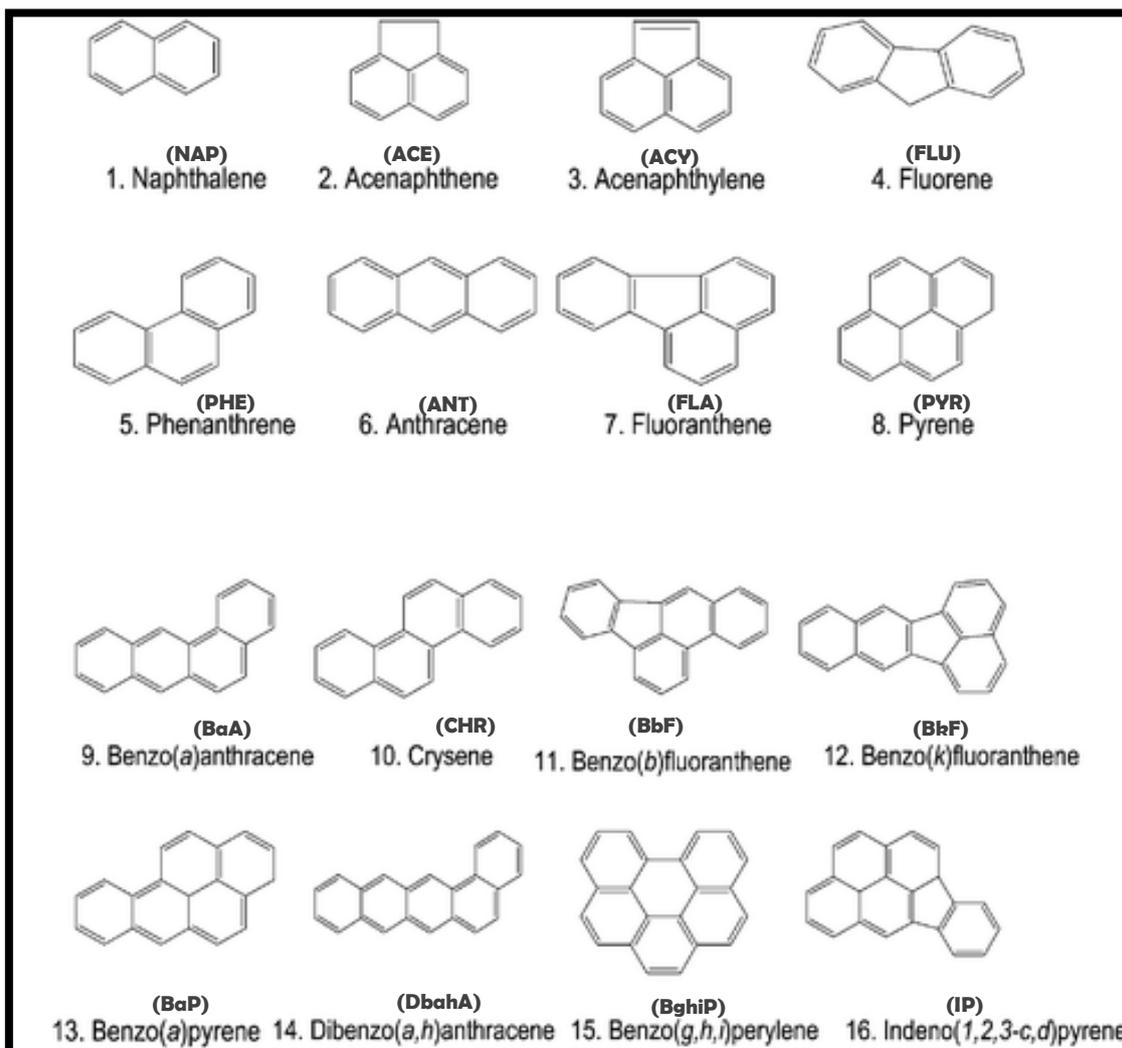


Figure I-1: Structure chimique des seize HAP prioritaires (modifiée d'après Bruzzoniti et al. (2010))

I.2. Sources de HAP

La combustion incomplète de la matière organique est la principale source d'émission de HAP dans l'atmosphère. Les sources de HAP sont majoritairement anthropiques dans les zones fortement peuplées et regroupent les processus de combustion des carburants fossiles (automobiles et usines de production de coke), la combustion de bois (le chauffage domestique), l'incinération des déchets, les raffineries de pétrole (Callén et al., 2013; Maliszewska-

Kordybach, 1999). Les sources de HAP peuvent être également naturelles (feux de forêt, diagenèse des sédiments et éruption des volcans) (Abdel-Shafy et Mansour, 2015).

Les proportions (exprimées en pourcentage) des seize HAP, désignés comme prioritaires par US-EPA, dans les émissions mondiales (37 pays) issues de différentes sources sont présentées dans la Figure I-2. Le NAP représente environ 50% des émissions mondiales des HAP, tandis que les autres HAP de poids moléculaire faible (ACY, ACE, FLU, PHE, ANT et FLA) représentent 38% de ces émissions. Le PHE est le deuxième HAP le plus émis après le NAP. En revanche, les HAP de poids moléculaire plus élevé (BbF, BkF, BaP, IP, DbahA et BghiP) ne représentent que 2,4% des émissions globales (Zhang et Tao, 2009).

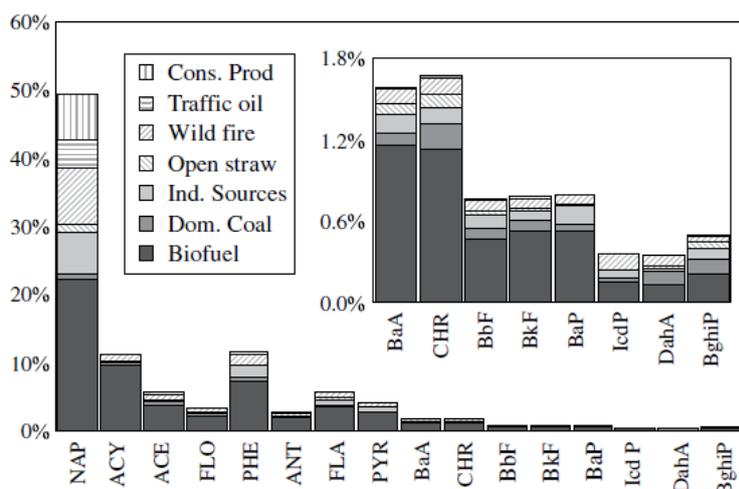


Figure I-2: Proportions et sources d'émission des seize HAP prioritaires (Zhang et Tao, 2009) (Cons.Prod : produits de consommation, y compris les produits de soins personnels, produits ménagers ; Traffic oil : carburant ; Wild fire : feu sauvage ; Open straw : combustion de biomasse ; Ind. Sources : sources industrielles ; Dom. Coal : combustion domestique du charbon ; Biofuel : la combustion des biocarburants)

En France métropolitaine, le Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique (CITEPA) estime les émissions de huit HAP (FLA, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP) des six secteurs (transformation de l'énergie, industrie manufacturière, résidentiel/tertiaire, agriculture/sylviculture, transport routier ou autres transports) dans l'air depuis 1990 (Figure I-3). Les émissions des HAP en France métropolitaine présentent une réduction de 60% entre 1991 (179 t) et 2014 (72 t).

Parmi les principales sources d'émissions, les sources du secteur résidentiel et tertiaire comme les chaudières et les feux ouverts contribuent jusqu'à 58% des émissions totales des HAP estimées en 2014. Le secteur du transport routier est responsable de 25% de ces émissions (Figure I-4).

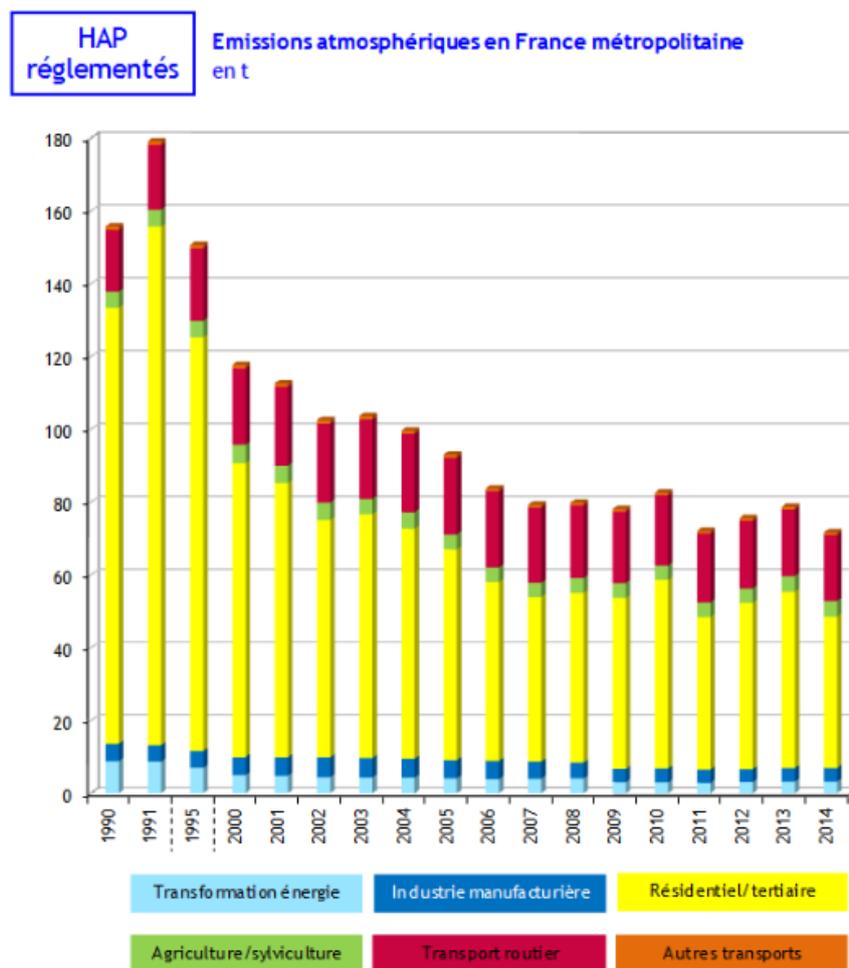


Figure I-3 : Émissions atmosphériques des HAP (FLA, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP) en France métropolitaine estimées par CITEPA (<https://www.citepa.org/>)

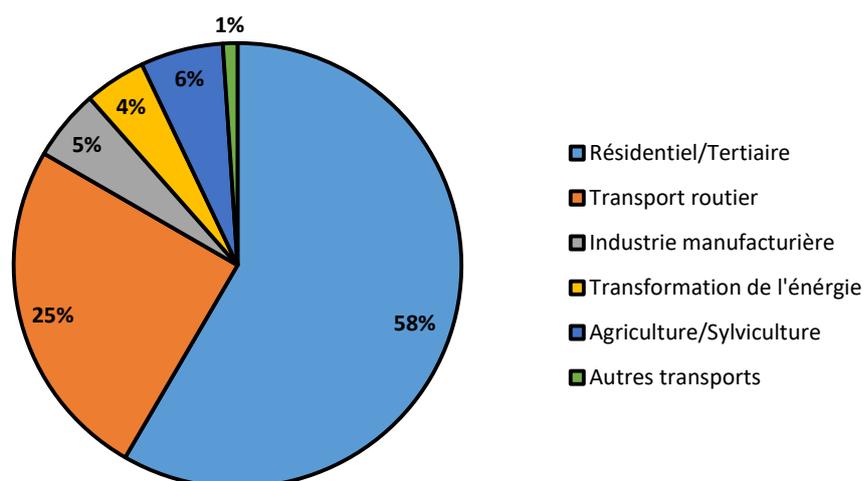


Figure I-4 : Contribution des secteurs aux émissions totales des HAP (FLA, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP) en 2014 (72 t) (d'après CITEPA)

I.3. Toxicité et réglementations

L'Homme est exposé aux HAP par voie orale (ingestion d'aliment ou d'eau potable contaminée), par absorption cutanée (contact avec des sols et des eaux contaminés) et par inhalation de l'air. En effet, des fractions de HAP peuvent être associées à des aérosols en fraction inhalable de diamètre inférieur à 10 μm (PM_{10}) (Topinka et al., 2013), de diamètre inférieur à 2,5 μm ($\text{PM}_{2.5}$) (Allen et al., 1996; Schnelle-Kreis et al., 2001) ou de diamètre inférieur à 1 μm (PM_1) (Topinka et al., 2013; Venkataraman et Friedlander, 1994). Les HAP peuvent donc atteindre la zone alvéolaire des poumons et peuvent s'y accumuler. Les HAP peuvent ensuite induire des dommages à l'ADN par la formation des adduits suite à des réactions d'oxydation enzymatique (Muñoz et Albores, 2011).

Parmi les seize HAP désignés comme prioritaires par US-EPA, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le BaA, le BbF, le BkF, le CHR et l'IP comme substances possiblement cancérogènes (groupe 2B), le DbahA comme substance probablement cancérogène (groupe 2A) et le BaP comme une substance cancérogène (groupe 1). De ce fait, les HAP sont classés comme des agents carcinogènes, génotoxiques et mutagènes pour l'Homme par la directive européenne 2004/107/CE du 15 décembre 2004.

La surveillance des HAP dans l'air est réalisée sur les molécules de poids moléculaire et de toxicité élevés. En France, la valeur cible pour le BaP, considéré comme traceur de la pollution urbaine des HAP et représentant 40% de la toxicité globale de cette famille, est fixée à 1 ng/m^3 dans l'air selon la directive européenne 2004/107/CE.

I.4. Propriétés physico-chimiques des HAP

Les paramètres physico-chimiques des HAP (Tableau I-1) permettent de déterminer sommairement la répartition des HAP entre les compartiments environnementaux (air, végétation, eau, sol), les mécanismes de transport et de dépôt et leur leur capacité à subir des mécanismes de volatilisation, de dégradation (biotiques et abiotiques) ou de lixiviation.

Ces paramètres sont fonction des poids moléculaires des HAP. Ces derniers peuvent être classés en trois groupes : légers, lourds et intermédiaires (Figure I-5).

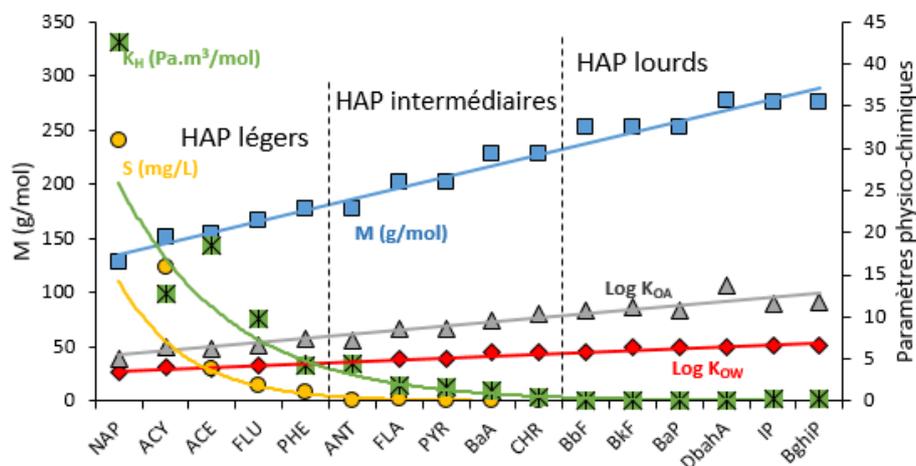


Figure I-5 : Variation des propriétés physico-chimiques (K_H , S , $\log K_{OA}$ et $\log K_{OW}$) des HAP en fonction de leur poids moléculaire (M)

Composé	Cycles benzéniques	M (g/mol)	S ^e (mg/L)	Log K _{ow} ^e	Log K _{OA} ^e	Log K _{oc} ^d	K _H ^e (Pa.m ³ /mol)	P _v ^b (Pa)
NAP	2	128,17	31	3,37	5,1	3,11	42,6	36,81
ACY		152,19	16	4	6,36	3,4	12,7	4,14
ACE		154,21	3,8	3,92	6,3	3,85	18,5	1,52
FLU		166,22	1,9	4,18	6,7	4,14	9,8	0,72
PHE	3	178,23	1,1	4,46	7,5	4,36	4,3	0,113
ANT		178,23	0,04	4,49	7,3	4,47	4,45	0,0778
FLA		202,25	0,2	5,11	8,6	5,03	1,96	8,7.10 ⁻³
PYR		202,25	0,13	5,04	8,6	5,02	1,7	0,0119
BaA	4	228,29	11.10 ⁻²	5,8	9,5	5,4 ^c	1,22	6,06.10 ⁻⁴
CHR		228,29	19.10 ⁻³	5,73	10,4	5,30	0,53	1,07.10 ⁻⁴
BbF		252,31	15.10 ⁻³	5,78	10,68 ^a	5,74	5.10 ⁻²	6,67.10 ⁻⁵
BkF		252,31	8.10 ⁻⁴	6,5	11,2	6,09	4.10 ⁻²	4,12.10 ⁻⁶
BaP	5	252,31	15.10 ⁻³	6,35	10,8	6,01	7.10 ⁻²	2,13.10 ⁻⁵
DbahA		278,35	5.10 ⁻⁴	6,5	13,67 ^a	6,3	75.10 ⁻³	9,16.10 ⁻⁸
IP		276,33	19.10 ⁻⁴	6,7	11,56 ^a	6,54	29.10 ⁻²	1,3.10 ⁻⁸
BghiP		276,33	14.10 ⁻⁴	6,63	11,77 ^a	6,42	31.10 ⁻²	2,25.10 ⁻⁵

Tableau I-1 : Paramètres physico-chimiques (mesurés à 25°C) des seize HAP désignés comme prioritaires par l'US-EPA (a : Odabasi et al. (2006) ; b : (Earl et al., 2003) ; c : (Stanley, 2008) ; d : (Earl et al., 2003) ; e : Tobiszewski et Namieśnik (2012))

- **La solubilité aqueuse (S).** Les HAP, à l'exception du naphthalène, sont très peu solubles dans l'eau (Sims et Overcash, 1983).
- **La constante de Henry (K_H).** C'est le rapport entre la pression partielle du composé dans la phase gazeuse et sa concentration dans la phase aqueuse (Mackay et Shiu, 1984).
- **Le coefficient de partage octanol-air (K_{OA}).** Il indique la répartition des HAP entre la phase gazeuse de l'air et l'octanol qui simule les matrices lipophiles comme les aérosols organiques, la membrane épicuticulaire de la feuille ou la matière organique du sol (Finizio et al., 1997; Harner et Bidleman, 1996).
- **Le coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}).** Ce coefficient renseigne sur la tendance des HAP à se répartir entre deux phases : une phase lipophile (octanol) et l'autre aqueuse (eau).
- **Le coefficient de partage carbone organique-eau (K_{oc}).** Il indique la répartition des HAP entre deux phases : une phase lipophile (carbone organique (Corg) du sol) et l'autre aqueuse (eau). Les valeurs de ce coefficient peuvent être estimées à partir de celles du K_{ow} ou celles de la solubilité aqueuse dans la mesure où elles sont corrélées (Chiou et al., 1998).
- **La pression de vapeur saturante (P_v).** Elle renseigne sur la capacité des liquides et des solides à passer à l'état gazeux (évaporation et sublimation respectivement) (Wania et MacKay, 1996).

II. Dynamique des HAP dans l'atmosphère

Une fois émis par les sources, les HAP peuvent être transportés dans la basse troposphère en alternance entre la phase solide (adsorbés sur des particules) et la phase gazeuse. La température, la nature de la matière particulaire et les propriétés physico-chimiques des HAP contrôlent l'équilibre entre les deux phases (Smaranda et Gavrilesco, 2008). Les HAP sont ensuite susceptibles d'être transportés dans les différents compartiments environnementaux : air, végétation, eau et sol (Gocht et al., 2007; Lehndorff et Schwark, 2004; Simonich et Hites, 1994a) (Figure I-6).

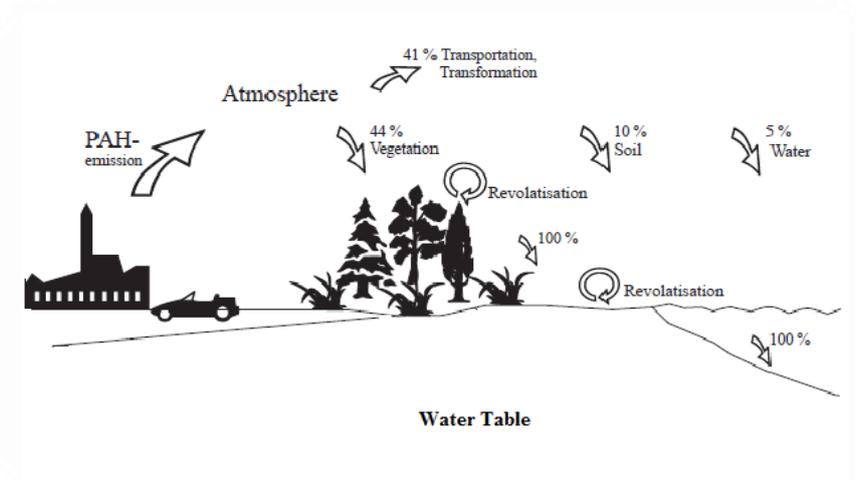


Figure I-6 : Dynamique des HAP dans l'atmosphère (Lehndorff et Schwark, 2004)

Les HAP qui se déposent au sol (dépôt sec et/ou humide) peuvent être réémis vers l'atmosphère par volatilisation, c'est donc un dépôt réversible. Ils peuvent ainsi être déplacés dans l'atmosphère sur de longues distances grâce aux cycles répétés de condensation-évaporation, d'où la détection des HAP dans les zones éloignées des sources comme les régions arctiques (Friedman et Selin, 2012; Halsall et al., 2001, 1997). Ce phénomène, appelé l'effet sauterelle (Wania et MacKay, 1996), dépend de la variation de la température (une température élevée implique des taux de volatilisation importants), de la volatilité des HAP (plus le HAP est volatil, plus il peut se déplacer rapidement), de leur $\log K_{OA}$ et de leur température de condensation T_C (température pour laquelle le composé se trouve à l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire) (Tableau I-2). La distance parcourue dépend également de leur stabilité chimique (Figure I-7).

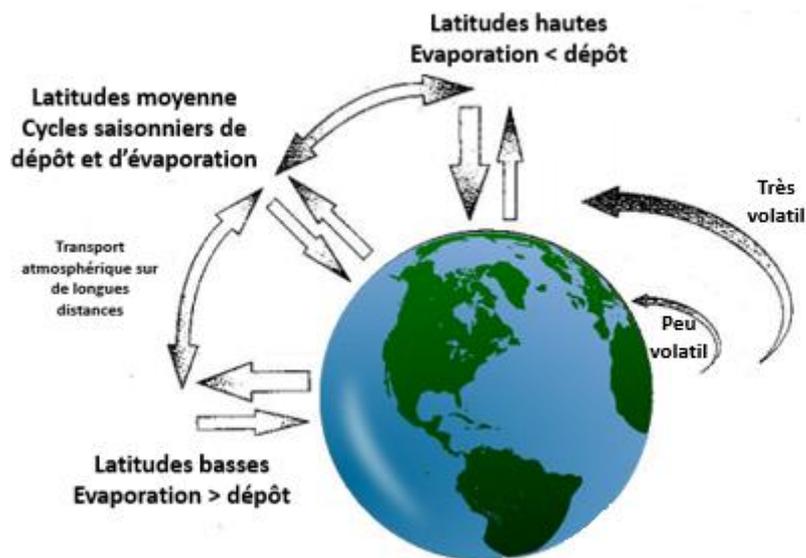


Figure I-7 : Dispersion des POP dans l’atmosphère à l’échelle mondiale (modifiée d’après Wania et MacKay (1996))

Cycles benzéniques	> 4	4	3	2
Log K_{OA}	> 10	10 – 8	8 – 6	< 6
Log P_v	< - 4	- 4 – - 2	- 2 – 0	> 0
T_c (°C)	> + 30	+ 30 – - 10	- 10 – - 50	< - 50
Mobilité dans l’atmosphère	Faible	Relativement faible	Relativement élevée	Elevée
Comportement global de transport	Dépôt rapide près des sources	Dépôt préférentiel aux latitudes moyennes	Dépôt préférentiel aux latitudes polaires	Dispersion atmosphérique à l’échelle mondiale - pas de dépôt

Tableau I-2 : Comportement des HAP dans l’atmosphère en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (modifié d’après Wania et MacKay (1996))

III. Biosurveillance végétale des HAP atmosphériques

La biosurveillance, développée à partir des années 1960, est définie comme « l'utilisation des réponses à tous les niveaux d'organisation biologique (moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, tissulaire, morphologique, écologique) d'un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement et pour en suivre l'évolution » (Garrec et Van Haluwyn, 2002). Elle regroupe quatre concepts : l'utilisation des biomarqueurs, la bioindication, la biointégration et la bioaccumulation (Cuny et al., 2008).

La biosurveillance végétale peut être étudiée à l'aide d'une végétation initialement présente sur un site d'étude et soumise à des conditions naturelles (biosurveillance passive) ou à l'aide d'une végétation soumise à des conditions expérimentales durant une période déterminée (biosurveillance active).

Les études de biosurveillance végétale des HAP atmosphériques sont réalisées à l'aide de différentes matrices végétales : des **aiguilles** (Brorström-Lundén et Löfgren, 1998; Piccardo et al., 2005; Ratola et al., 2012a; Van Drooge et al., 2014), des **feuilles** (De Nicola et al., 2011; Howsam et al., 2000; Lodovici et al., 1998), des **écorces** (Choi, 2014; Simonich et Hites, 1994a; Yang et al., 2013) et du **xylème** (Kuang et al., 2015) d'arbres, des **lichens** (Augusto et al., 2010; Yang et al., 2013), des **mousses** (Foan et al., 2015; Holoubek et al., 2007; Oishi, 2013; Wenzel et al., 1998), des **graines** (Simonich et Hites, 1994a), des **plantes herbacées** (Bakker, 2000; Desalme et al., 2011; Rodriguez et al., 2010) et des **plantes épiphytes** (Rodriguez et al., 2010).

Les aiguilles et les feuilles des arbres sont très fréquemment utilisées, car elles sont facilement disponibles. Elles permettent d'effectuer des comparaisons temporelles et spatiales (régionales (Amigo et al., 2011), internationales (Ratola et al., 2012b) et intercontinentales (Hwang et al., 2003)) de la pollution atmosphérique en HAP. Elles permettent ainsi de déterminer les tendances d'accumulation des HAP selon les sites étudiés (industriels, urbains, ruraux ou de fond). Les aiguilles des arbres à feuillage persistant, quant à elles, présentent en plus l'avantage de pouvoir déterminer les tendances saisonnières (Ratola et al., 2010a).

En résumé, les HAP sont des polluants organiques, ils proviennent essentiellement de la combustion incomplète de la matière organique et peuvent être déplacés sur de longues distances. Ce sont des agents carcinogènes, génotoxiques et mutagènes. Leurs propriétés physico-chimiques varient en fonction de leur poids moléculaire et déterminent leur répartition dans les compartiments environnementaux. La biosurveillance végétale est couramment utilisée pour surveiller et évaluer le niveau de pollution atmosphérique en HAP.

IV. Effet filtre de la forêt

IV.1. Interception des HAP par la canopée

La végétation joue un rôle important dans le piégeage des HAP atmosphériques. Ces molécules peuvent s'adsorber sur les feuilles en raison de leur structure riche en lipides, de la présence de membranes épicuticulaires et de la cire. Les HAP peuvent être également absorbés par les stomates des feuilles (Belis et al., 2009; De Nicola et al., 2011, 2005; Simonich et Hites, 1994a).

Selon les données de la FAO (Food and Agriculture Organization), les couvertures végétales (terres agricoles, pâturages, végétations herbacées, mangroves, zones arbustives, végétation clairsemée et superficies boisées) couvrent au total 63,73% de la superficie des terres émergées. Les forêts ou les superficies boisées constituent 43,46% de la couverture végétale.

Parmi toutes les couvertures végétales, les canopées sont les plus efficaces pour piéger les polluants atmosphériques. La rugosité aérodynamique de la canopée perturbe la couche limite. Ceci crée un flux de polluants plus important et une nouvelle couche limite dont la turbulence est élevée qui peut, d'après Monteith et Unsworth (1990), favoriser le dépôt des polluants (Figure I-8).

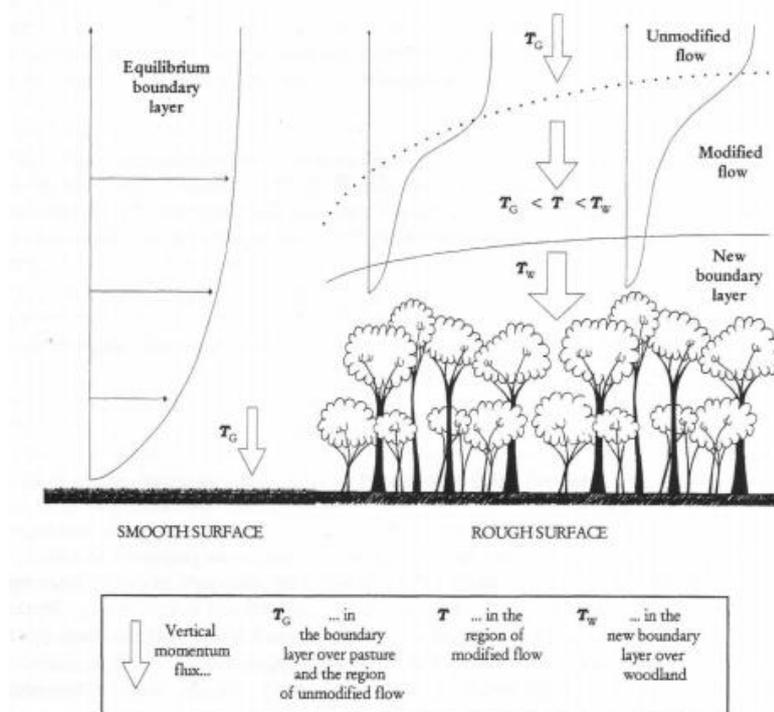


Figure I-8 : Développement d'une nouvelle couche limite au-dessus de la surface rugueuse de la canopée (Howsam (1999), modifiée d'après Monteith et Unsworth (1990))

Simonich et Hites (1994) ont estimé la quantité des HAP atmosphériques piégés par la végétation. Ils ont proposé un bilan de masse régionale de dix HAP dans l'état de l'Indiana (au nord-est des États-Unis). Il a été estimé que $44 \pm 18\%$ de la masse des HAP émis dans l'atmosphère a été piégée par la végétation en zone semi-urbaine. Ce pourcentage a été recalculé et estimé à 4% (Wagrowski et Hites, 1996) suite à un échantillonnage plus large et après différenciation de la surface de la végétation arborée en zone rurale et urbaine.

IV.2. Transfert air-végétation

Les HAP sont dans l'atmosphère à l'équilibre entre les deux phases gazeuse et particulaire. Le dépôt des HAP à la surface de la canopée peut être sec ou humide (Figure I-9).

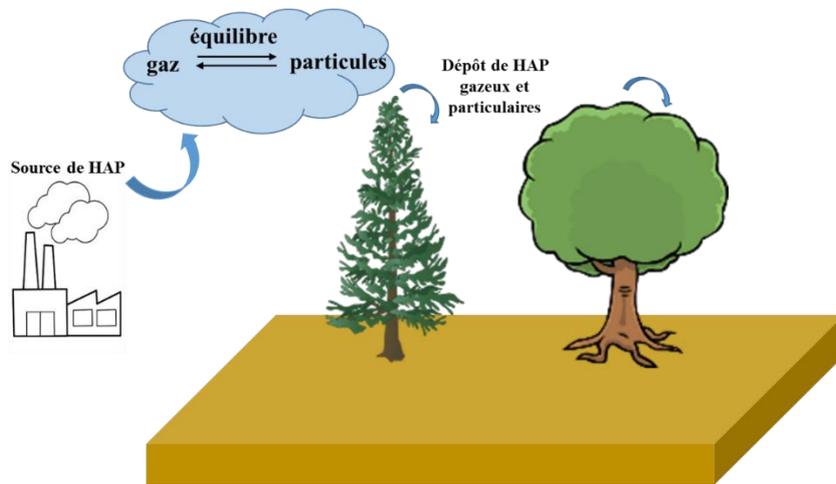


Figure I-9 : Interception des HAP gazeux et particulaires par la végétation

Le dépôt des HAP, dans la phase gazeuse ou dans la phase particulaire, vers la surface de la feuille se fait par une succession d'étapes (Figure I-10) (Barber et al., 2004) :

- 1- Les HAP sont transférés de l'atmosphère vers la couche limite de l'air qui entoure la feuille,
- 2- Ils sont ensuite transférés par diffusion à travers cette couche limite vers la surface de la feuille,
- 3- Les HAP entrent en interaction avec la surface de la feuille. Ces interactions dépendent des propriétés physico-chimiques des HAP.

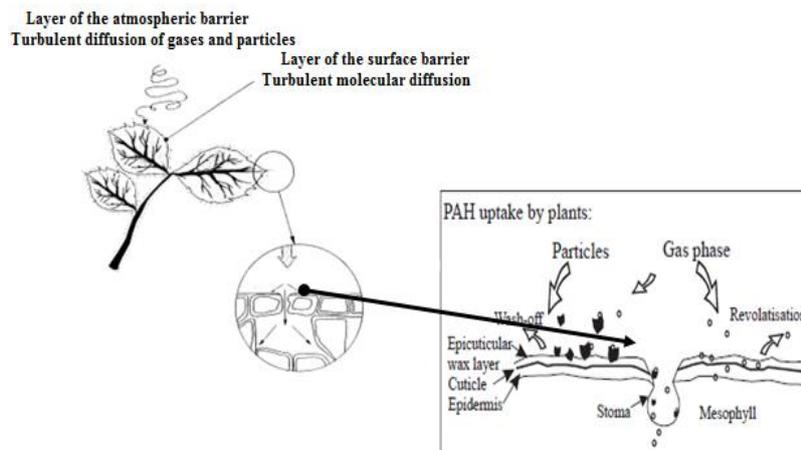


Figure I-10: Mécanismes de transfert des HAP de l'air vers la surface de la feuille (modifiée d'après Lehndorff et Schwark (2004))

IV.2.1. Dépôt de HAP en phase gazeuse

Les HAP en phase gazeuse peuvent être transportés et diffusés à travers la cuticule vers les cellules de la plante et les tissus sous-jacents. Néanmoins, en raison de la forte affinité des HAP pour les lipides de la cuticule, une grande partie y reste adsorbée et présente une tendance faible à migrer vers d'autres parties de la plante.

Les HAP peuvent être également absorbés directement par les stomates (Figure I-10) (Paterson et al., 1990). Ceci dépend des conditions environnementales, de la perméabilité de la cire, de la densité stomatique et des propriétés physico-chimiques des HAP. Le degré de pénétration des polluants organiques dans les stomates augmente avec la diminution du $\log K_{OA}$ ou avec l'augmentation de P_V du composé (Barber et al., 2002; Franzaring et van der Eerden, 2000; Kerier et Schönherr, 1988; Lee et Tsay, 1994; Umlauf et al., 1994).

Il a été montré que la cuticule a une capacité de stockage des POP plus grande que les stomates (Trapp et Mc Farlane, 1995) sauf dans le cas des espèces qui présentent une cuticule quasi imperméable. Barber et al. (2002) ont estimé les pourcentages des molécules de polychlorobiphényles (PCB) (molécules possédant des propriétés physico-chimiques proches de celles des HAP (Pereira, 2004)) absorbés par les stomates en fonction de la densité stomatique lorsque la cuticule est quasi imperméable (données de la cuticule d'oranger amer) et lorsqu'elle devient 100 fois plus perméable (Tableau I-3). Cette prédiction a été réalisée avec le modèle théorique de Riederer (1995).

Densité stomatique PCB	Cuticule quasi imperméable		Cuticule 100 fois plus perméable	
	Haute	Faible	Haute	Faible
18	98%	87%	21%	3%
28	94%	72%	6%	1%
52	86%	50%	1%	0%
101	43%	10%	0%	0%
136	21%	3%	0%	0%
153	4%	1%	0%	0%
171	0%	0%	0%	0%
202	0%	0%	0%	0%

Tableau I-3 : Pourcentages estimés des PCB absorbés par les stomates de la feuille en fonction de la perméabilité de la cuticule et de la densité stomatique (Barber et al., 2002)

IV.2.2. Dépôt de HAP en phase particulaire

En général, les HAP particuliers se fixent préférentiellement sur la surface de la feuille à cause de leur affinité relativement élevée vis-à-vis de la matière lipidique de la cuticule (Paterson et al., 1990; Terzaghi et al., 2013).

Une fois présente sur la surface des feuilles, une fraction des particules déposées sera éliminée à cause de deux phénomènes principaux : l'érosion de la cire et le lessivage par de fortes précipitations (Horstmann et McLachlan, 1996; Howsam et al., 2000; Ratola et al., 2010a).

Le temps de rétention des particules à la surface de la plante peut varier de quelques jours à plusieurs semaines (Kinnersley et al., 1996; Lassey, 1982).

Horstmann et Mclachlan (1998) ont déterminé les flux de douze HAP dans les dépôts totaux sous une forêt de résineux (dominée par l'épicéa commun) et une forêt de feuillus (dominée par le hêtre et le chêne pédonculé), leur flux dans les dépôts secs et humides sur une clairière et leurs concentrations atmosphériques (séparément dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire). Les vitesses de dépôt V (Tableau I-4) sont obtenues en divisant l'excès de flux de HAP sous les deux forêts (flux dans les dépôts totaux sous la forêt – flux dans les dépôts secs et humides sur la clairière) par leurs concentrations atmosphériques. Cette étude a mis en évidence la capacité de la forêt à piéger préférentiellement les composés organiques : les vitesses de dépôt de ces composés sont plus élevées par rapport à celles mesurées pour des composés inorganiques comme les NO_x (Voldner et Sirois, 1986). Elle a par ailleurs montré la prédominance du transfert des HAP dans la phase gazeuse vers la canopée : les vitesses de dépôt des HAP particulaires sont de cinq à quinze fois plus faibles que celles des HAP gazeux pour les deux forêts.

Forêt	V (cm/s)	
	HAP gazeux	HAP particulaires
Résineux	0,78	0,05
Feuillus	3,6	0,73

Tableau I-4 : Vitesse de dépôt des HAP gazeux et particulaires sous deux forêts de résineux et de feuillus (d'après Horstmann et Mclachlan (1998))

En résumé, la végétation semble être un compartiment efficace pour piéger les HAP atmosphériques. La canopée, du fait de sa rugosité aérodynamique importante, est plus efficace dans le piégeage des HAP que les autres couvertures végétales. Le dépôt des HAP de la phase gazeuse est prépondérant par rapport à celui de la phase particulaire.

IV.3. Facteurs influençant le piégeage des HAP par la végétation

Le piégeage des HAP par la végétation est contrôlé par plusieurs facteurs : le coefficient de partage octanol-air K_{OA} , les caractéristiques des plantes (essence forestière ou sylvicole considérée, quantité de lipides et âge de la feuille) et d'autres facteurs environnementaux (conditions météorologiques et altitude) (Figure I-11).

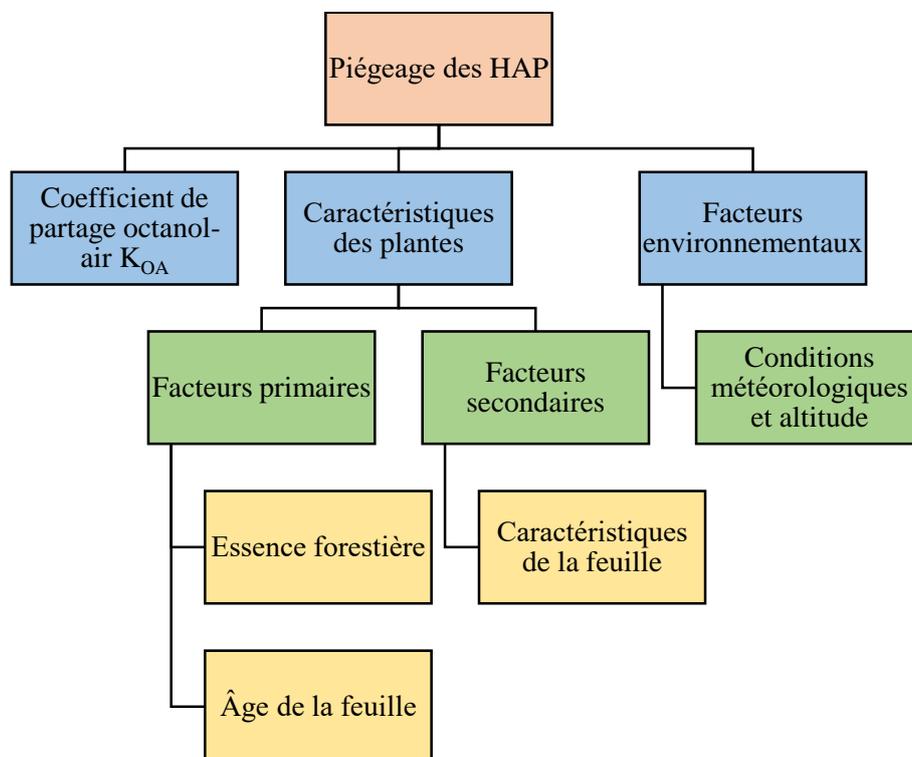


Figure I-11 : Schéma représentant les paramètres influençant le piégeage des HAP par la végétation

IV.3.1. Coefficient de partage octanol-air K_{OA}

Plusieurs modèles ont été développés (Böhme et al., 1999a; Kömp et McLachlan, 1997; McLachlan, 1999; Nizzetto et al., 2014; Paterson et al., 1991; Trapp et Mc Farlane, 1995) pour simuler la variation du coefficient de partage végétation-phase gazeuse (K_{VG}) en fonction du K_{OA} (Équation I-1).

Équation I-1
$$K_{VG} = mK_{OA}^n$$

Où m et n sont des constantes spécifiques pour une plante donnée.

Les différents modèles s'accordent sur l'existence de trois processus majeurs (Figure I-12) expliquant la sorption des HAP à la surface de la feuille. La distinction entre ces trois processus est importante pour comprendre le devenir des HAP sur la surface de la feuille :

1. Équilibre entre la végétation et la phase gazeuse : ce processus concerne les HAP de faibles poids moléculaires, existant préférentiellement en phase gazeuse, dont les valeurs de $\log K_{OA}$ sont comprises entre 6 et 8,5.
2. Dépôt gazeux cinétiquement limité : l'adsorption est dominée par le dépôt sec des gaz. Ce phénomène est indépendant du $\log K_{OA}$ du composé et est limité par le temps nécessaire pour établir l'équilibre entre l'air et la feuille. Ce dépôt peut dépendre de la concentration des HAP, de l'âge des feuilles et des aiguilles, de la vitesse du vent, de la stabilité atmosphérique, de la structure de la canopée et de la rugosité de la surface de la feuille (Barber et al., 2004; McLachlan, 1999).
3. Dépôt des HAP présents en phase particulaire : un $\log K_{OA}$ élevé favorise l'interaction entre les HAP et les particules provenant de l'air. Les HAP s'adsorbent sur les particules atmosphériques qui seront ensuite interceptées par les surfaces foliaires. Ce dépôt peut dépendre de la météorologie, de la vitesse de sédimentation des particules, de la surface de la particule et des caractéristiques foliaires telles que la surface et la rugosité (Barber et al., 2004; Horstmann et McLachlan, 1998; Pankow, 1987; Sæbø et al., 2012)

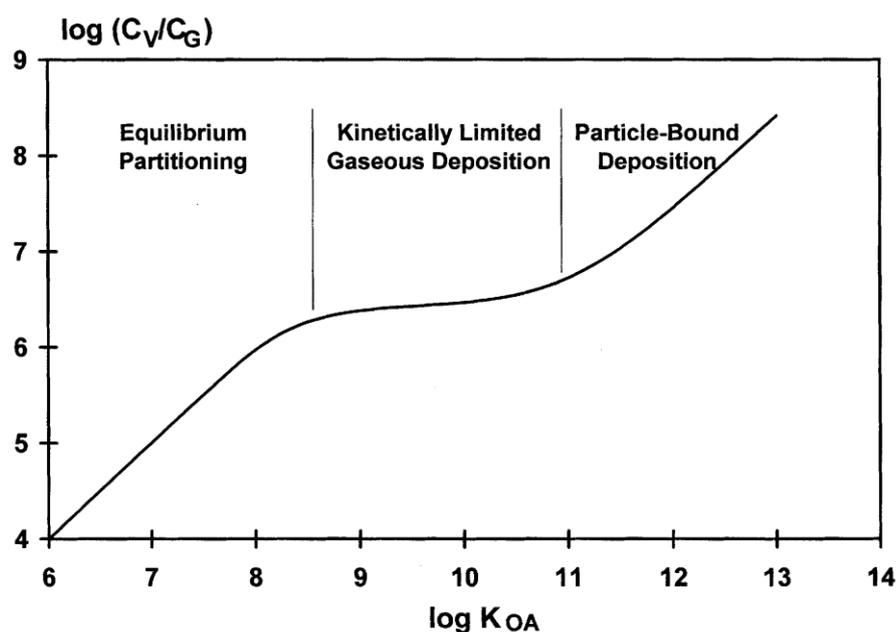


Figure I-12: Schéma illustratif de la variation du $\log K_{VG}$ en fonction du $\log K_{OA}$ (McLachlan, 1999)

Horstmann et McLachlan (1998) ont calculé un facteur F , décrivant l'effet filtre de la forêt, en se basant sur K_{OA} et le coefficient de partage air-eau K_{AW} . Son expression mathématique complète est la combinaison d'un certain nombre d'algorithmes décrivant les dépôts gazeux et particulaires (secs et humides) (Belis et al., 2011). Les auteurs ont montré que l'effet filtre de la forêt est plus efficace pour les composés ayant des valeurs de $\log K_{OA}$ comprises entre 7 et 11, c'est-à-dire pour les HAP de poids moléculaires faibles et intermédiaires.

En effet, les profils de concentration des HAP dans la végétation (feuilles et/ou aiguilles) de plusieurs sites ruraux et sites de fond européens (Amigo et al., 2011; Brorström-Lundén et Löfgren, 1998; Howsam et al., 2001; Lang et al., 2000; Piccardo et al., 2005) montrent la

dominance du PHE ($\log K_{OA} = 7,5$ (Tableau I-1)), du FLA ($\log K_{OA} = 8,6$) et du PYR ($\log K_{OA} = 8,6$) (leur proportion représente en moyenne, respectivement, $51 \pm 22\%$, $18 \pm 9\%$ et $10 \pm 5\%$ de la somme de la concentration des HAP analysés).

IV.3.2. Caractéristiques des plantes

Plusieurs paramètres influencent les niveaux des concentrations mesurés dans les différents sites d'étude. Certains paramètres sont primaires et contrôlent directement le piégeage des HAP par la végétation (le type d'essence forestière, l'âge des feuilles et la teneur des lipides). D'autres sont secondaires et sont moins étudiés dans la littérature (comme la morphologie de la feuille).

IV.3.2.1. Essence forestière

IV.3.2.1.1. Différence entre feuillus et résineux

Tian et al. (2008) ont analysé la concentration de quinze HAP dans des échantillons de feuilles et d'aiguilles sur trois sites différents : industriel (une essence de résineux et cinq essences de feuillus), urbain et rural (une essence de résineux et une essence de feuillus). Ils ont trouvé les mêmes profils des HAP sur les sites de feuillus et les sites de résineux (le FLU, le PHE, le FLA, le PYR et le CHR représentaient 80% de la concentration totale des HAP). Les aiguilles ont accumulé plus de HAP que les feuilles sur chaque site (ANOVA, $p \text{ value} < 0,05$). Ceci a été attribué à un contenu en lipides plus élevé dans les aiguilles.

Simonich et Hites (1994b) ont étudié la teneur de dix HAP dans les feuilles d'érable à sucre et dans les aiguilles de pin blanc. Ils ont trouvé qu'en moyenne, les aiguilles de pin blanc piégeaient plus de HAP que les feuilles d'érable à sucre. Ceci a été expliqué par la différence des teneurs de lipides entre les deux essences (Figure I-13).

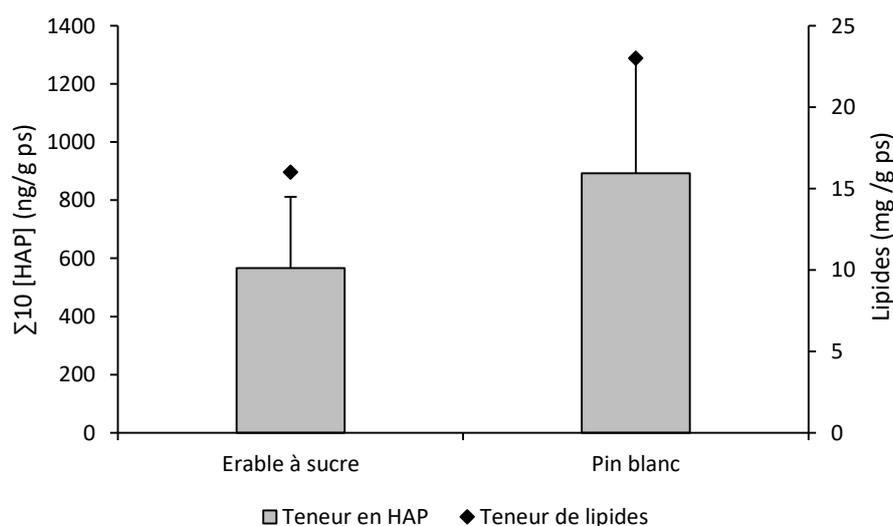


Figure I-13 : Concentration des HAP (en ng/g poids sec ou ps) et teneur des lipides dans les aiguilles de pin blanc et les feuilles d'érable à sucre (d'après Simonich et Hites (1994b))

IV.3.2.1.2. Différence entre les résineux

En Italie, Piccardo et al. (2005) ont étudié l'accumulation de neuf HAP dans les aiguilles de pin noir et de pin maritime sur cinq sites (trois sites ruraux, un site semi-urbain et un site de fond). Les aiguilles de l'année 1995, 1996 et 1997 ont été analysées. Les aiguilles de pin noir ont accumulé deux fois plus de HAP que les aiguilles de pin maritime. Les auteurs n'ont pas pu expliquer cette différence d'accumulation, mais ils suggèrent qu'elle pourrait être due à une différence des caractéristiques des aiguilles, telles que la teneur des lipides et la surface spécifique. En dépit des différences de concentrations, les profils de HAP pour les deux essences étaient similaires : le PHE était le HAP le plus abondant, suivi par le FLA et le PYR.

Au Portugal, Ratola et al. (2010) ont analysé la concentration de seize HAP dans des aiguilles de deux ans de pin maritime et de pin parasol sur deux sites ruraux (Antua et Quintas). Les aiguilles de pin maritime ont accumulé plus de HAP que celles de pin parasol sur les deux sites (Tableau I-5). Ces résultats ont été confirmés statistiquement et ont été expliqués par une meilleure affinité des aiguilles de pin maritime vis-à-vis des HAP (sans pour autant expliquer cette meilleure affinité dans l'étude). Aucune différence statistique des profils de HAP entre les deux types d'essence n'a pu être observée (donc les mécanismes de piégeages semblent être identiques) : les HAP à trois cycles benzéniques (PHE et FLA) sont les HAP les plus abondants sur les deux sites.

$\Sigma 16$ [HAP] (ng/g ps)	Pin parasol	Pin maritime
Quintas	472	1184
Antua	284	753

Tableau I-5 : Concentration des HAP dans les deux sites Antua et Quintas (d'après Ratola et al. (2010))

Di Guardo et al. (2003) ont quantifié les dichloro-diphényl-trichloroéthane (DDT) (un autre groupe de POP) dans des aiguilles de trois classes d'âge : < 0,5 an ; un an et deux ans, d'Épicéa commun et de pin noir. Les aiguilles d'Épicéa et de pin présentait des évolutions temporelles différentes : la concentration des DDT dans les aiguilles d'Épicéa est restée presque constante quelque soit l'âge alors que la concentration des DDT dans les aiguilles de pin a augmenté (augmentation d'un facteur de cinq entre les aiguilles de six mois et les aiguilles de deux ans) (Figure I-14).

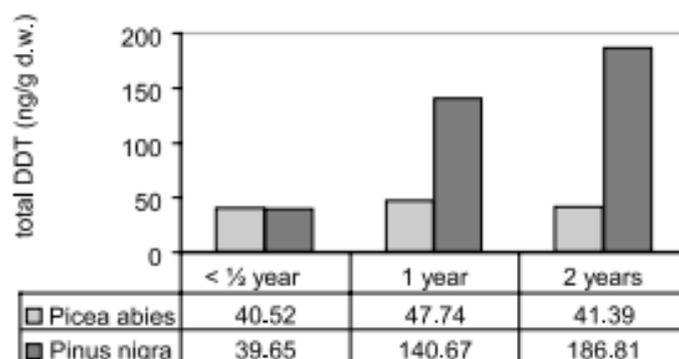


Figure I-14 : Concentration des DDT dans les aiguilles d'Épicéa commun (*Picea abies*) et de pin noir (*Pinus nigra*) (Di Guardo et al., 2003)

La teneur des lipides et les différences morphologiques (surface spécifique et taille) des aiguilles n'ont pas pu expliquer cette différence d'accumulation des DDT entre les aiguilles de pin et d'épicéa. Cependant, la structure des aiguilles d'épicéa est différente de celle de pin noir. Un cliché de microscopie électronique à balayage montre une différence de nombre et de disposition des canaux résinifères entre les deux espèces. Les aiguilles de pin présentent un nombre plus élevé de canaux situés juste en dessous de la couche épicuticulaire. Ces canaux résinifères pourraient donc agir comme un réservoir secondaire accumulant les composés organiques qui ne seront plus disponibles pour un échange avec l'air pour les aiguilles de pin. Les cinétiques de libération des composés sont donc plus lentes. Les auteurs concluent qu'à âge d'aiguilles égal, les aiguilles de pin sont plus adaptées pour déterminer l'historique de contamination de la région contrairement aux aiguilles d'épicéa qui sont plus adaptées à une étude de contamination plus récente.

IV.3.2.2. Caractéristiques de la feuille

La morphologie de la feuille contrôle la cinétique de l'échange entre la végétation et l'air et donc le piégeage des polluants organiques persistants (Desalme et al., 2011; Howsam et al., 2000). La différence des caractéristiques de la surface spécifique entre les feuilles de différentes espèces a été discutée et semble avoir une influence sur le piégeage des HAP particuliers (Böhme et al., 1999; Müller et al., 2001; Simonich et Hites, 1995).

La densité, l'épaisseur et la taille des feuilles sont des paramètres qui varient beaucoup selon les espèces et qui sont tous liés entre eux (Barber et al., 2004). Bien que ces paramètres puissent avoir une influence directe sur le mécanisme de piégeage des HAP, leur influence n'a pas été traitée dans la littérature.

IV.3.3. Âge de la feuille

Piccardo et al. (2005) ont montré que la concentration de neuf HAP dans les aiguilles de pin noir et de pin maritime augmente avec l'âge des aiguilles (Figure I-15).

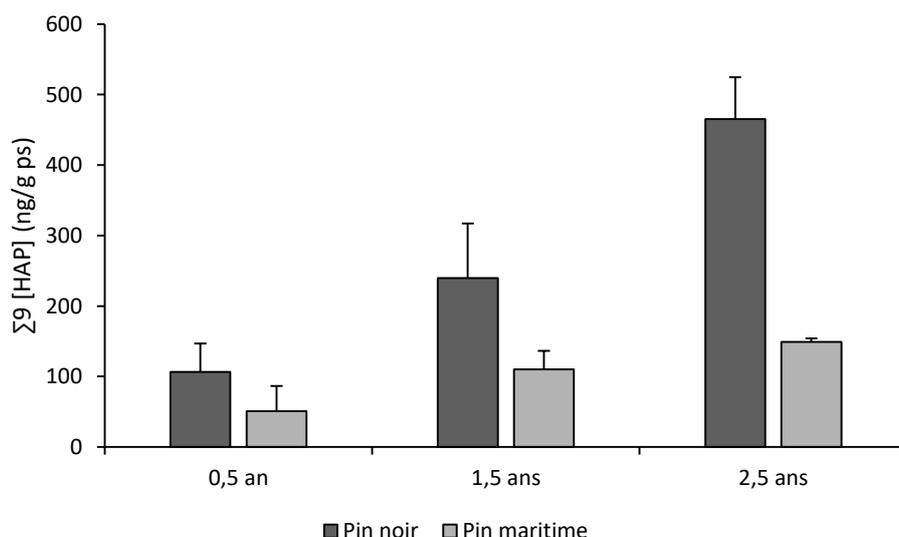


Figure I-15 : Variation de la concentration des HAP en fonction de l'âge des aiguilles (d'après Piccardo et al., 2005)

De même, Klánová et al. (2009) ont trouvé une relation similaire avec les aiguilles de pin sylvestre. Des aiguilles de trois ans et demi ont piégé une quantité deux fois et six fois plus élevée de HAP que les aiguilles de dix-huit et six mois, respectivement (Figure I-16).

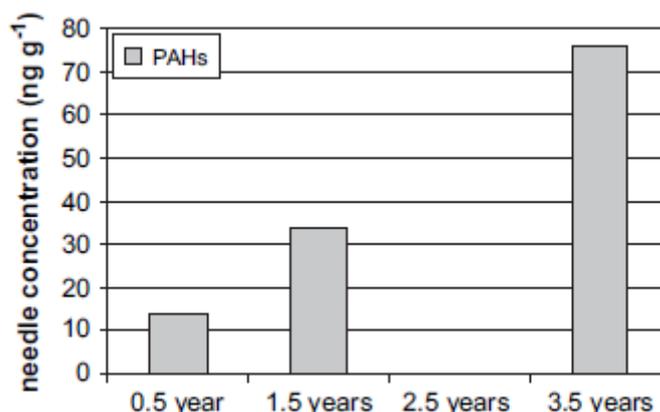


Figure I-16 : Concentration des seize HAP pour différents âges d'aiguilles (Klánová et al., 2009)

L'augmentation de la concentration des HAP avec l'âge pourrait être expliquée principalement par l'augmentation du temps d'exposition des aiguilles à l'atmosphère, par la variation de la teneur des lipides et la composition de la cire de la cuticule (Dove et al., 1996).

Zhu et al. (2008) ont étudié l'évolution de la concentration de 18 HAP dans des aiguilles d'épicéa de deux à trois semaines exposées à une source de HAP (générés par combustion de bois, de matière plastique (polychlorure de vinyle (PVC)) et de déchets électroniques (capots de protection d'unité centrale d'ordinateur)) dans une chambre isolée de l'atmosphère extérieure. Les aiguilles ont été prélevées 44h, 116h, 188h et 404h après exposition. La concentration des HAP a augmenté avec le temps d'exposition : par exemple, la concentration du PHE à 404h était six fois plus élevée que sa concentration à 44h.

La littérature sur les cinétiques et les isothermes d'adsorption des HAP sur les feuilles et les aiguilles est peu fournie. Néanmoins, Umlauf et al. (1994) ont montré que le temps d'exposition aux POP (PCB, DDT, HCB et lindane) influence également la distribution de ces polluants au sein de la feuille : les substances récemment adsorbées se trouvent sur la surface de la feuille tandis que des temps d'accumulation élevés induisent une augmentation de la concentration de ses polluants dans les compartiments intérieurs de la feuille.

Cependant, la durée d'exposition à l'atmosphère ne favorise pas l'accumulation de HAP pour toutes les essences forestières. De Nicola et al. (2011) ont analysé les concentrations de seize HAP dans des feuilles de chêne vert de un, deux et trois ans sur 19 sites urbains et deux sites de fond. Aucune différence d'accumulation de HAP n'a été observée entre les feuilles de différents âges. Les auteurs ont proposé que cette absence de différence soit due à la position particulière des feuilles dans l'arbre. Les feuilles les plus âgées sont partiellement abritées par les plus jeunes. Ces dernières réduisent ainsi l'interception des dépôts atmosphériques par les feuilles les plus âgées malgré leur plus longue durée d'exposition à l'atmosphère.

IV.3.4. Facteurs environnementaux

IV.3.4.1. Conditions météorologiques

IV.3.4.1.1. Température

La température est un des facteurs qui influence l'équilibre des HAP entre les différentes phases (gazeuse et particulaire) dans l'atmosphère et entre l'atmosphère et les différents compartiments environnementaux (Demircioglu et al., 2011; Simonich et Hites, 1994b).

Une augmentation de la température induit une volatilisation plus importante des HAP et donc un coefficient de partage K_{VG} plus faible (Simonich et Hites, 1994b). Une diminution de la température de l'air favorise la condensation du composé gazeux et par la suite son dépôt sur différentes surfaces telles que les particules en suspension, la végétation et le sol (Fernández et Grimalt, 2003).

IV.3.4.1.2. Vent et précipitation

Le vent peut augmenter le transfert des HAP dans l'air vers la surface de la feuille en diminuant l'épaisseur de la couche limite laminaire autour de la feuille (Bakker, 2000).

Concernant la pluviométrie, le mécanisme d'accumulation des HAP légers de faible $\log K_{OA}$ et qui se trouvent préférentiellement en phase gazeuse, se fait par diffusion vers les stomates à travers la cuticule ou par adsorption par la cuticule lipidique sur la surface de la feuille de façon à ce qu'ils s'y incorporent (encapsulation cuticulaire). Ceci les protège du lessivage de la surface de la plante pendant des épisodes pluvieux (Terzaghi et al., 2013). L'influence des précipitations sur l'accumulation de ces HAP dans les plantes est donc négligeable.

D'après l'étude de Terzaghi et al. (2013), l'influence de la pluviométrie sur l'accumulation des HAP qui peuvent se trouver en phase gazeuse et en phase particulaire et celle des HAP qui se trouvent majoritairement dans la phase particulaire ($\log K_{OA}$ élevé) semble dépendre de l'âge des feuilles ou des aiguilles (i), de la taille de particule sur laquelle le HAP est adsorbé (ii) et de la nature de l'espèce forestière (feuillus ou résineux) :

- (i) Âge des feuilles ou des aiguilles : après lessivage, des feuilles d'érable sycomore, de cornouiller et des aiguilles de pin parasol de deux ans ont présenté une réduction significative de leur concentration du PHE tandis que les aiguilles d'un an et les aiguilles de l'année n'ont présenté aucune différence significative. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le PHE diffuse des particules vers la cuticule de l'aiguille et s'y incorpore (meilleure affinité) quand l'aiguille est encore « jeune » et non contaminée. Dans le cas des aiguilles de deux ans, plus contaminées car exposées à l'air depuis plus longtemps, ce processus de diffusion est moins important car le compartiment intérieur de l'aiguille a atteint un niveau de saturation du PHE, l'équilibre entre la cuticule interne et externe est établi, la diffusion du PHE des particules vers la cuticule est moins favorisée et une perte des particules par lessivage implique alors une perte de PHE.

(ii) Taille de particule sur laquelle le HAP est adsorbé :

- Les grandes particules (diamètre entre 10 μm et 100 μm) se fixent principalement sur la surface de la feuille et de l'aiguille plutôt que dans la cire et elles sont transférées vers le sol et la litière lors d'évènements pluvieux (Nakajima et al., 1995; Terzaghi et al., 2013).
- Pour les particules fines (diamètre inférieur à 2,6 μm), l'efficacité de l'encapsulation cuticulaire dépend de l'âge de l'aiguille. L'encapsulation était entière pour les aiguilles de deux ans, partielle pour les aiguilles d'un an et non efficace pour les aiguilles de l'année (contrairement aux feuilles de cornouiller sauvage) (Terzaghi et al., 2013). Ceci suggère que, pendant la première saison de croissance, les particules se fixent sur la surface de la cuticule mais ne deviennent pas encapsulées, leur perte suite au lessivage pourrait être donc significative.

La différence de l'impact de la précipitation sur la concentration de PHE et sur l'accumulation des particules entre les espèces de feuillus et les espèces de résineux pourrait être due à la quantité, la composition chimique et la structure de la cire épicuticulaire (Terzaghi et al., 2013).

IV.3.4.2. Altitude

Wang et al. (2006) ont observé une corrélation positive entre la concentration des HAP dans les aiguilles d'épicéa de l'Himalaya et l'altitude pour l'ACE, l'ACY, le FLU, le PHE, le FLA, le PYR, le CHR, le BaA et le BbF. Seul l'ANT ne présentait pas de corrélation avec l'altitude. Cependant, Ratola et al. (2012) montrent que l'altitude n'a pas d'influence sur la concentration totale des HAP dans les aiguilles de pin (pin noir, pin parasol et pin d'Alep). Dans cette dernière étude, la densité de population, les activités industrielles, la distance à la source et les conditions météorologiques influençaient d'une manière significative la concentration des HAP dans la végétation.

En résumé, l'effet filtre de la forêt semble dépendre de nombreux facteurs qui sont soit liés aux HAP (K_{OA}), soit à la végétation (type d'essence forestière, teneur des lipides et âge des feuilles ou des aiguilles). Le rôle des facteurs environnementaux n'est pas encore suffisamment clair. Une meilleure connaissance de l'influence de ces facteurs sur le piégeage des HAP s'avère nécessaire.

IV.4. Variabilité temporelle de la concentration des HAP dans la végétation

En République tchèque (Holoubek et al., 2007), l'analyse des concentrations de seize HAP dans des échantillons de mousses et d'aiguilles de trois ans (pin sylvestre et épicéa commun) sur un site de fond, montre une diminution de concentration entre 1998 et 2002.

La diminution de la concentration des HAP dans la végétation a été encore observée en Allemagne avec Schroter-Kermani et al. (2006). Dans le cadre d'un projet de l'ESB (German Environmental Specimen Bank), les auteurs ont quantifié 17 HAP dans les aiguilles de pin sylvestre et d'épicéa sur deux sites urbains (U1 et U2) et sept autres sites distribués entre des sites ruraux et des sites de fond (R1 à R7). Le HAP le plus abondant dans tous les sites est le PHE (jusqu'à 45% de la somme totale de 17 HAP), suivi par le FLU et le PYR.

La concentration des HAP dans les aiguilles a diminué de 87% entre 1991 (780 ng/g ph ou poids humide) et 2004 (99 ng/g ph) sur le site U1 et de 76% entre 1985 (460 ng/g ph) et 2004 (110 ng/g ph) sur le site U2. Quant au site de fond R2, la concentration des HAP, a diminué de 53% entre l'année 1996 (43 ng/g ph) et 2004 (20 ng/g ph) (Figure I-17).

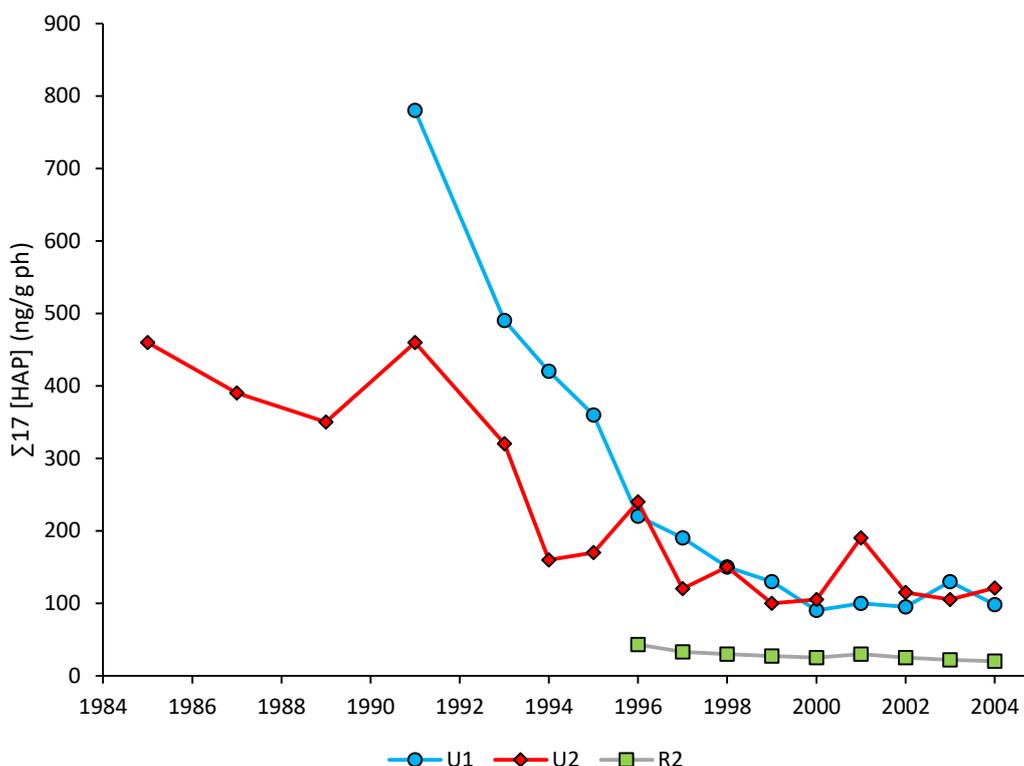


Figure I-17 : Variation temporelle de la concentration des HAP sur les sites urbains U1, U2 et le site de fond R2 (d'après Schroter-Kermani et al. (2006))

En Angleterre, Jones et al. (1992) ont analysé la concentration de quatorze HAP dans des échantillons de trèfles depuis 1965 jusqu'à 1989 en milieu rural. Les auteurs ont montré que la concentration a diminué de 60% entre 1965 (472 ng/g ps) et 1989 (187 ng/g ps). La Figure I-18 montre la décroissance de la somme de huit HAP (PHE, ANT, FLA, PYR, BbF, BkF, BaP et BghiP). Dans les cinq périodes (correspondant aux cinq points de mesures de la Figure I-18),

le PHE est le HAP le plus abondant (jusqu'à 54% de la somme totale des huit HAP), suivi par le BghiP et le PYR.

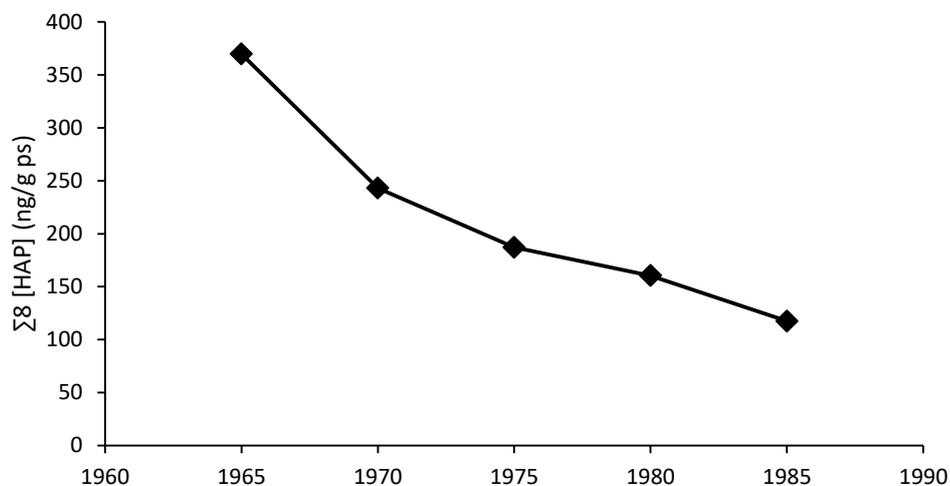


Figure I-18 : Variation temporelle de la concentration des HAP dans les échantillons de trèfles (d'après Jones et al. (1992))

IV.5. État des lieux : niveau de concentration des HAP dans la végétation forestière des sites ruraux et des sites de fond

La comparaison des concentrations des HAP entre les différentes études doit être faite avec précaution dans la mesure où la concentration des HAP varie avec le type d'essence forestière, l'âge des aiguilles, la concentration atmosphérique et le climat. Ainsi, la somme de concentration des HAP varie du fait du manque d'harmonisation entre les protocoles expérimentaux de différentes études (par exemple, le nombre de HAP analysés), ce qui rend difficile toute interprétation du comportement des HAP au sein de la végétation forestière.

Pour pouvoir comparer les concentrations des HAP entre les différentes études, des travaux menés dans des sites de fond ou des sites ruraux européens pour lesquels l'âge des aiguilles analysées est de six mois sont donc choisis. De plus, seule la somme de concentration des trois HAP (PHE, FLA et PYR) ($\sum 3$ [HAP]) est présentée dans le Tableau I-6 car à eux seuls, ces trois HAP peuvent représenter jusqu'à 80% de la somme totale des concentrations des HAP mesurées dans ces différentes études.

Il est à noter que les sites ruraux peuvent présenter des concentrations des HAP plus élevées que les sites de fond (Piccardo et al., 2005; Ratola et al., 2010b).

Essence forestière	$\sum 3$ [HAP] (ng/g ps)	Pays	Référence
Site de fond			
Épicéa commun	24	Suède	Brorström-Lundén et Löfgren (1998)
Pin noir	47	Italie	Piccardo et al. (2005)
Pin maritime	18		
Pin maritime	16 ± 3	Portugal	Ratola et al. (2010a)
Site rural			
Chêne pédonculé/ Chêne sessile	15	Angleterre	Howsam et al. (2000)
Pin blanc	53 ± 22	Russie	Lang et al. (2000)
Pin noir	61 ± 50	Italie	Piccardo et al. (2005)
Pin maritime	31 ± 29		
Pin maritime	462 ± 244	Portugal	Ratola et al. (2010a)
Pin parasol	105 ± 91		

Tableau I-6 : Teneurs des HAP (PHE, FLA et PYR) mesurées sur des sites forestiers

V. Les HAP dans les sols forestiers

Les sols sont formés de plusieurs horizons superposés (Figure I-19). Certains horizons sont absents de certains sols.

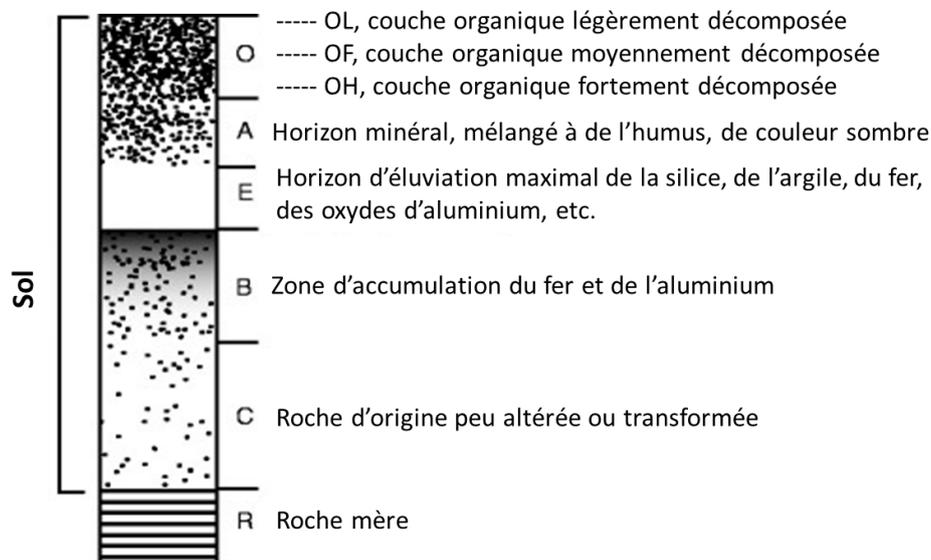


Figure I-19 : Profil de sol montrant les différents horizons. La densité des points reflète la concentration de la matière organique du sol (d'après Chapin et al. (2011))

V.1. Horizons organiques

Ces horizons, nommés aussi humus ou horizons holorganiques, accueillent une communauté d'organismes décomposeurs et regroupent trois couches entièrement organiques. Ces couches sont caractérisées par un niveau différent de dégradation de la matière organique :

- OL : couche de litière formée de débris végétaux non ou peu évolués
- OF : couche de fermentation formée de débris végétaux plus ou moins fragmentés
- OH : couche d'humification formée de débris végétaux fortement décomposés

Il existe trois types d'humus différents : mor, moder et mull. Ils se différencient par la vitesse de dégradation et par la minéralisation de la matière organique qui dépendent du rapport carbone organique/azote total (C/N), un indicateur de l'activité biologique du sol (Ashman et Puri, 2013; Koranda et al., 2014; Manzonei et al., 2008) (Figure I-20).

Le type d'humus est **mor** lorsque le **renouvellement** de la matière organique est **lent** (conditions acides, froides, etc.). Pour ce type d'humus, les trois couches OL, OF et OH sont présentes, la couche OH est épaisse et la transition entre les horizons organiques et les horizons organo-minéraux est brutale (Baize et Girard, 2008; Poirier, 2015).

Le type d'humus est **mull** lorsque le **renouvellement** de la matière organique est plus **rapide**. Pour ce type d'humus, la transition entre les horizons organiques et les horizons organo-minéraux est moins nettement visible. Les deux couches OF et OH sont absentes.

Les humus de type **moder** sont les **humus intermédiaires** entre les humus témoignant d'un renouvellement de la matière organique lent (mor) et ceux témoignant d'un renouvellement de la matière organique très rapide (mull) (Poirier, 2015).

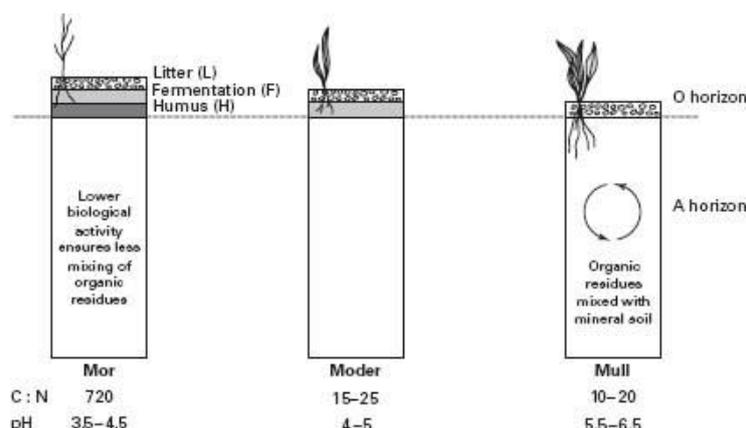


Figure I-20 : Profils des trois types d'humus mor, moder et mull (Ashman et Puri, 2013)

Les concentrations des HAP reportées dans la littérature dans les différents types d'humus montrent en majorité une augmentation de la concentration de HAP d'OL à OH (Tableau I-7). Cette augmentation de concentration est due à la différence de vitesse de dégradation entre la matière organique de l'humus et celle des HAP (Krauss et al., 2000). Une augmentation de concentration des HAP intermédiaires et lourds est plus marquée. Les HAP légers de faibles poids moléculaires sont plus rapidement dégradés et plus facilement lixiviés vers les horizons les plus profonds du fait de leur solubilité relativement élevée par rapport aux HAP intermédiaires et lourds.

Essence forestière	Nombre de HAP analysés	Horizon	Type d'humus	Σ [HAP] (ng/g ps)	HAP dominant	Pays	Références
Hêtre	4	OL + OF	Moder	581 ± 184	IP (34 ± 10%)	Allemagne	Matzner et al. (1981)
Épicéa commun		OH		1224 ± 129	IP (35 ± 4%)		
		OL + OF	Moder	745 ± 281	IP (32 ± 11%)		
		OH		1685 ± 330	IP (32 ± 8%)		
Hêtre	20	OL + OF	Mull	247	B(bjk)F (12%)	Allemagne	Pichler et al. (1996) ^a
Épicéa commun		OH - OA		1469			
		OL	Moder	917	PHE (20%) et FLA (19%)		
		OF		2902			
		OH	Moder	10489	B(bjk)F (23%)	République tchèque	Wilcke et Zech (1997) ^a
Hêtre		OH		1292			
		OF	Moder	3921	B(bjk)F (17 ± 26%) et FLA (15 ± 24%)		
		OH		6995			
		OL	Moder	1828	B(bjk)F	Allemagne	Krauss et al. (2000) ^a
Épicéa commun		OF		4265 ± 3143			
		OH	Moder	5078			
		OH		11287			
		OL	Moder	809 ± 314			
		OF		4265 ± 3143			
		OH	Moder	5530 ± 4091			
		OH		5530 ± 4091			

Tableau I-7 : Teneur des HAP dans les couches organiques des sites forestiers européens (a : sites soumis à des apports atmosphériques élevés de HAP)

Le transfert des HAP entre les couches organiques d'une part et entre les couches organiques et les couches organo-minérales d'autre part dépend du type d'humus (donc de ses caractéristiques physico-chimiques) et des propriétés physico-chimiques des HAP (Cousins et al., 1999; Huang et al., 2003; Krauss et Wilcke, 2005; Pichler et al., 1996; Yang et al., 2014).

V.2. Horizons organo-minéraux

Les HAP s'adsorbent sur la matière organique (MO) par interaction hydrophobe et par des liaisons de Van der Waals (liaisons π - π) selon un processus rapide et contrôlé par l'entropie (Krauss et al., 2000; Wilcke, 2000). Les HAP peuvent être considérés comme **disponibles**, c'est-à-dire enclins à subir des processus de dissipation comme la biodégradation, la lixiviation ou la volatilisation lorsqu'ils sont soit dans les macropores des sols, soit liés à la MO temporairement (donc faiblement adsorbés). Les HAP considérés comme **non disponibles** sont soit séquestrés dans les nanopores du sol, soit fortement liés à la MO (Figure I-21). Un temps de séquestration des HAP et un temps de contact HAP-MO élevé conduit à une réduction de la mobilité, de la réactivité et de la disponibilité des HAP dans le sol (Reid et al., 2000). La disponibilité des HAP dans les sols dépend également de leurs propriétés physico-chimiques. Par exemple, l'adsorption sur la MO est moins réversible pour les HAP de poids moléculaires élevés (Smith et al., 1997).

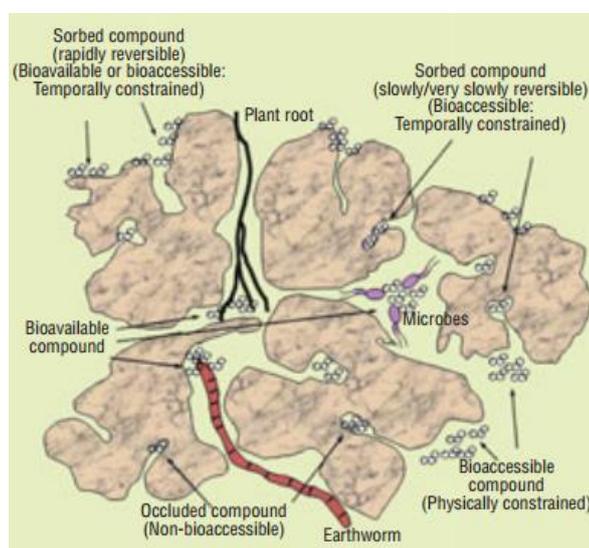


Figure I-21 : Localisation des HAP dans le sol (Semple et al., 2004)

V.2.1. Granulométrie du sol : facteur influençant potentiellement le piégeage des HAP

La granulométrie peut être un paramètre qui influence la distribution des HAP dans le sol dans la mesure où la composition chimique de la matière organique et l'adsorption des HAP peuvent varier avec la taille des particules constituant le sol (Pichler et al., 1996). Les HAP ont des comportements spécifiques sur les trois classes granulométriques constituant la terre fine (< 2 mm) des sols : argile, limons et sables.

- *Les argiles* : particules colloïdales (< 2 μ m), leur capacité de rétention d'eau et leur grande surface spécifique leur confèrent de fortes capacités d'échange et d'adsorption. Les argiles entrent dans la composition du complexe argilo-humique, favorisant la rétention des HAP à long terme. Les argiles comme la bentonite, sépiolite, montmorillonite, zéolite et leurs formes modifiées ont été utilisés pour le traitement d'adsorption d'eaux contaminées par des HAP (Lamichhane et al., 2016). De plus, il a été prouvé que les sols contenant de la smectite (Hundal et al., 2001) ou de la

montmorillonite (Staninska et al., 2015) sont capables de retenir de grandes quantités de PHE.

- *Les limons* : fraction minérale (2 - 50 μm), constituée de quartz, de feldspaths et de micas. Liao et al. (2013) ont montré que la fraction de limons fins est la fraction présentant les concentrations les plus élevées des HAP (726 – 2711 mg/kg) dans un sol proche d’une cokerie. Guggenberger et al. (1996) ont montré que plus de 80% du stock des HAP était localisé dans les deux fractions d’argile et de limons fins.
- *Les sables* : La quantité adsorbée des HAP sur les sables (50 - 2 mm) est plus faible que celle adsorbée sur les argiles. Les argiles possèdent une plus grande surface spécifique et les sols sableux possèdent une porosité plus importante facilitant la dissipation des HAP. De plus, les sols sableux sont généralement pauvres en carbone organique (Owabor et al., 2013).

En résumé, l’adsorption des HAP sur la fraction organique des horizons organo-minéraux semble dépendre des caractéristiques de sol et des propriétés physico-chimiques des HAP. L’adsorption des HAP sur la fraction minérale du sol est possible.

V.2.2. États des lieux : niveau de concentration des HAP dans les couches organo-minérales des sols forestiers des sites ruraux et des sites de fond

L’absence d’harmonisation sur les profondeurs d’échantillonnage des sols, les méthodes d’échantillonnage et d’analyse, le nombre de HAP analysés et les dates de prélèvement différentes conduit à des difficultés de comparaison des concentrations des HAP dans les sols entre les différentes études et l’évolution temporelle de ces concentrations.

Pour diminuer le nombre de différences entre les études, seuls les HAP communs à toutes les études seront présentés : ACE, FLU, PHE, FLA, PYR et BaP. Les concentrations des HAP ne peuvent pas être comparées entre différentes profondeurs dans la mesure où la concentration des HAP présente une tendance à diminuer avec la profondeur. Cette diminution est due à la diminution de la concentration en Corg avec la profondeur d’une part, et à la difficile diffusion des HAP (notamment les HAP lourds) vers les couches les plus profondes d’autre part (Aamot et al., 1996; Krauss et al., 2000). Les concentrations des HAP dans les premiers centimètres des couches organo-minérales (jusqu’à 10 cm) seront donc présentées (Tableau I-8). La somme des concentrations du PHE, FLA et PYR représente jusqu’à $83 \pm 8\%$ de la somme de concentration des HAP.

Profondeur (cm)	$\sum 6$ [HAP] (ng/g ps)	Corg (g/kg ps)	Pays	Référence
0-5	225 (39 - 336)	-	Norvège	Aamot et al. (1996)
0-5	110 273	- 250	Norvège Angleterre	Nam et al. (2008) ^a
0-10	161 ± 170	111 ± 84	Suisse	Bucheli et al. (2004)
0-8	70 ± 20	$21,8^c$	France	Gateuille et al. (2014)
0-7	97	48^c	Allemagne	Gocht et al. (2007b) ^b

Tableau I-8 : Concentrations de six HAP (ACE, FLU, PHE, FLA, PYR et BaP) dans les couches organo-minérales des sols forestiers européens (a : échantillons prélevés en 1998 ; b : données de la Forêt-Noire (couche AE) ; c : concentration de Corg donnée initialement en % (1% = 10g/kg))

La variation des concentrations des HAP entre les études varie en fonction de la teneur de Corg (Figure I-22).

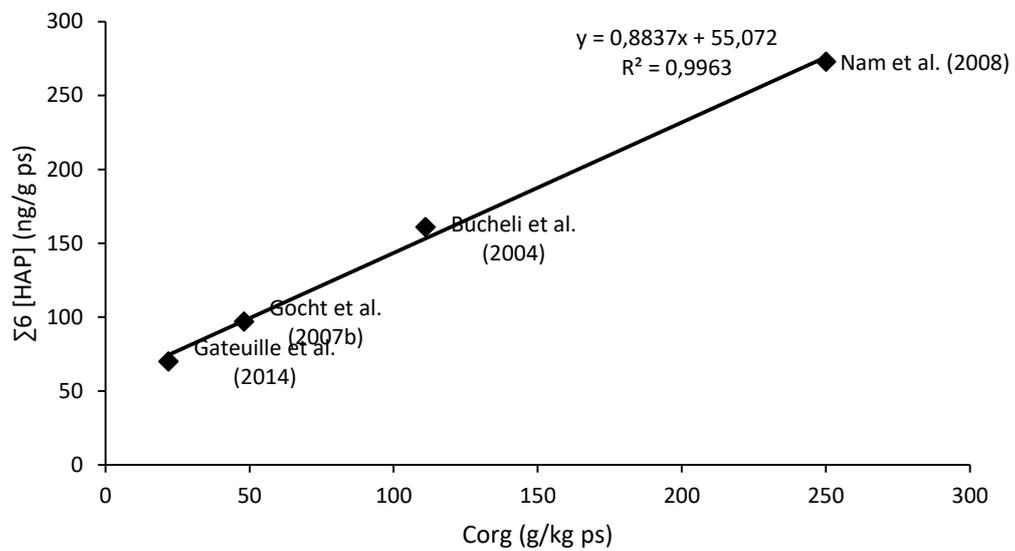


Figure I-22 : Variation de la concentration des HAP en fonction de la teneur de Corg

V.3. Devenir des HAP dans les sols forestiers

Le devenir des HAP dans les sols forestiers est influencé par des processus de dissipation tels que la dégradation (biotique et abiotique), la volatilisation et la lixiviation (Girard et al., 2011).

V.3.1. Volatilisation

Le processus d'adsorption des HAP étant plus ou moins réversible, les sols peuvent réémettre les HAP dans l'air. Le taux de volatilisation dépend du K_H du composé, de l'humidité du sol, de la température, de la vitesse du vent et de la turbulence atmosphérique (Cabrerizo et al., 2011; Wilcke, 2000). Le processus de volatilisation est un processus endothermique, il est généralement plus important durant les saisons chaudes (printemps et été) (Besse-Deleaval, 2013; Howsam et al., 2001).

Les HAP légers (ACE, FLU et PHE), qui présentent un K_H élevé par rapport aux HAP intermédiaires et lourds, sont sujet à la volatilisation, tandis que la volatilisation des HAP lourds, possédant un K_H très faible, est négligeable (Cousins et Jones, 1998). Park et al. (1990) montrent que la perte de NAP (deux cycles benzéniques) par volatilisation était de 30% alors qu'elle était inférieure à 0,1 % pour les HAP à trois cycles benzéniques dans des sols pauvres en carbone organique (Wilcke, 2000).

V.3.2. Lixiviation

C'est le phénomène responsable du transfert des HAP légers des couches superficielles du sol vers les couches les plus profondes (Krauss et al., 2000).

Le phénomène de lixiviation dépend de la taille des pores du sol, de la capacité d'adsorption du sol, des propriétés physico-chimiques des HAP, du débit d'écoulement de l'eau d'infiltration, du temps de contact avec l'eau, de la température et de la quantité de la matière organique dissoute (MOD) (Kim et Osako, 2003; Reemtsma et Mehrrens, 1997; Vauramo et al., 2011; Zand et al., 2010).

Les HAP légers, possédant une solubilité aqueuse plus élevée que les HAP intermédiaires et lourds, peuvent être transportés sous forme dissoute et lixiviés par l'eau plus facilement que les HAP lourds. Ces derniers sont transportés dans le sol par la MOD (Maxin et Kögel-Knabner, 1995; Raber et al., 1998; Wilcke, 2000). La partie hydrophobe des MOD, possède une affinité importante avec les HAP, ce qui permet la formation de complexes HAP-MOD dans la phase aqueuse.

De plus, les HAP peuvent être transportés par le biais des particules en suspension. Wehrer et Totsche (2005) ont montré que 42% des HAP lixiviés étaient transportés sur des particules de tailles différentes comprises entre 0,6 et 200 μm .

V.3.3. Biodégradation

Les microorganismes du sol (bactéries, champignons, protozoaires) jouent un rôle important dans la biodégradation des polluants organiques qui les utilisent comme une source de carbone. La biodégradation dépend de plusieurs facteurs : la biodisponibilité des HAP, la localisation des micro-organismes dans les macro- et micropores du sol, la température, l'oxygène et le pH (Chiapusio et al., 2007; Johnsen et al., 2005).

Kelsey et al. (1997) ont montré que la biodisponibilité du PHE est inversement proportionnelle à son temps de résidence dans le sol : sept jours après incubation, 80% de la quantité initiale du PHE était biodisponible, tandis qu'après 120 jours, ce pourcentage a diminué jusqu'à 60%.

La biodégradation des HAP dépend de la taille et de la masse moléculaire des HAP. La plupart des HAP lourds ne sont pas biodégradables. La population microbienne dégrade des HAP qui ont une solubilité relativement élevée et qui s'adsorbent temporairement sur la matière organique du sol (Johnsen et al., 2006). Bengtsson et Zerhouni (2003) ont obtenu respectivement 20-50%, 10-45% et 10-20% de biodégradation des HAP à trois, quatre et cinq noyaux aromatiques, après 60 jours d'incubation. Dans une autre étude, la concentration de 21 HAP d'un sol agricole était de $0,28 \pm 0,04$ mg/kg. Après 270 jours d'incubation, la concentration a été réduite à $0,22 \pm 0,03$ mg/kg, avec une réduction statistiquement significative de 34% des HAP à deux et trois noyaux aromatiques, tandis que les concentrations des HAP à quatre, cinq et six noyaux aromatiques sont restées constantes.

Kästner et al. (1998a) ont trouvé que le passage d'un pH de 5,2 à un pH de 7 améliore significativement les taux de dégradation des HAP dans les sols par la souche de *Sphingomonas paucimobilis*. De plus, le taux maximal d'oxydation de trois HAP (PHE, FLU et FLA) et la croissance spécifique bactérienne étaient optimaux à pH 7 et à 30°C (Weissenfels et al., 1990).

Les microorganismes peuvent ne pas dégrader les HAP lorsque leur concentration est faible et quand une autre source de carbone est disponible. Johnsen et Karlson (2007) ont montré que la minéralisation des HAP à trois et quatre noyaux dans un sol dont la concentration de 21 HAP est de $8,8 \pm 4,3$ mg/kg est de deux à six fois plus élevée que dans un sol de concentration plus faible (0,3 mg/kg).

En résumé, il existe trois phénomènes principaux de dissipation des HAP dans les sols : la volatilisation qui dépend principalement du K_H du composé, de l'humidité du sol et de la température, la lixiviation qui dépend de la solubilité des HAP et enfin la biodégradation qui dépend de la concentration des HAP dans le sol, de leur biodisponibilité et de l'activité bactérienne.

VI. Dynamique des HAP dans les écosystèmes forestiers

VI.1. Transfert des HAP atmosphériques vers les sols forestiers

Dans les écosystèmes forestiers, il est considéré que les HAP atmosphériques sont transférés vers les sols via trois processus (Matzner, 1984) (Figure I-23) :

- La chute des feuilles et des aiguilles (« litterfall »).
- Les dépôts secs et humides sous la canopée (« throughfall » ou « canopy drip »). Dans le cas de dépôt par voie humide, le composé est soit dissous par la précipitation, soit adsorbé sur des aérosols atmosphériques qui sont entraînés par la précipitation. Pour le dépôt sec, le composé gazeux est déposé sur les sols par turbulence et par diffusion moléculaire. Les composés adsorbés sur les particules se déposent par décantation gravitationnelle (Cousins et al., 1999).
- L'eau qui coule le long du tronc d'un arbre (« stemflow »).

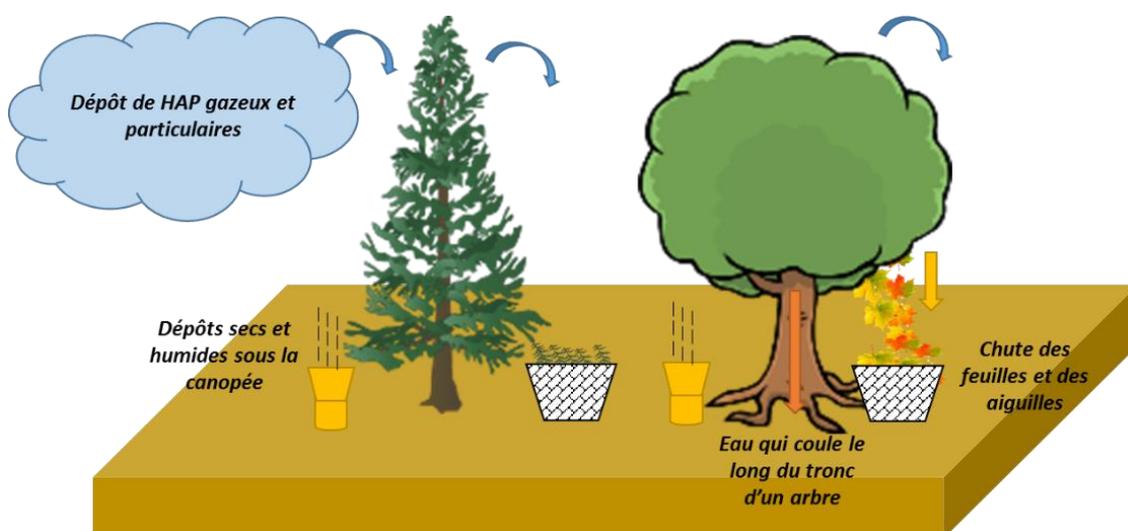


Figure I-23 : Processus de transfert des HAP atmosphériques vers les sols forestiers

L'importance de ces processus peut dépendre en grande partie de l'essence forestière. Les dépôts totaux (ensemble de trois processus cités ci-dessus) des HAP sous une forêt de résineux (dominée par l'épicéa commun) étaient plus importants que sous une forêt de feuillus (dominée par le hêtre) (Matzner, 1984). Ceci pourrait être dû à une capacité d'interception et de piégeage des polluants organiques par les résineux plus importante que par les feuillus.

Le flux de HAP associé à la chute des aiguilles sous la forêt de résineux représentait de 40% à 70% du dépôt total alors que celui associé à la chute des feuilles sous la forêt des feuillus représentait de 30% à 50% du dépôt total. En effet, les aiguilles possèdent un temps d'exposition aux HAP atmosphériques plus long que celui des feuilles, ils accumulent donc plus de HAP.

La quantité des HAP entraînée par l'eau le long des troncs des résineux était considérée comme négligeable (les branches incurvées vers le bas concentrent l'eau vers la périphérie de la couronne (Andersson, 2005)) et ne représentait que 8% du dépôt total dans la forêt de feuillus (Matzner, 1984).

VI.2. Stock de HAP dans les sols forestiers

L'estimation des stocks de HAP (S) dans les sols forestiers (Tableau I-9) permet d'étudier de plus près leur accumulation et leur répartition en fonction des propriétés du compartiment et de leurs propriétés physico-chimiques.

Type de forêt	Nombre de HAP analysés	Couche/ profondeur	Type d'humus	S (g/ha)	Pays	Références
Résineux	4	OL + OF	Moder	28 ± 6	Allemagne	Matzner et al. (1981)
		OH		87 ± 9		
		0 - 5 cm		9 ± 2		
		5 - 15 cm		7 ± 2		
Feuillus		OL + OF		17 ± 3		
		OH		38 ± 2		
		0 - 5 cm		28 ± 11		
Résineux ^a	17	OL+ OF + OH	Mor	383 ± 277	Allemagne	Gocht et al. (2007)
		0 - 10 cm		120 ± 124		
		10 - 45 cm		46 ± 26		
Résineux ^b		OL + OF	Mull	22 ± 4		
		0 - 5 cm		347 ± 81		
Feuillus	7	5 - 55 cm	Mull	76 ± 77	Angleterre	Howsam et al. (2001)
		OL + OF ^c		$2 \pm 0,1$		
		OH + 0-5 cm ^c		12 ± 1		
		OL + OF ^d		74 ± 3		
		OH + 0-5 cm ^d		95 ± 16		

Tableau I-9 : Stock de HAP dans les sols forestiers des sites européens ruraux (a : Forêt-Noire ; b : forêt Schonbuch ; c : stock estival ; d : stock hivernal)

Le stock de HAP dans le sol forestier (dans l'ensemble des couches organiques et couches organo-minérales) de la forêt de Solling (Matzner, 1984) est plus important sous la forêt de résineux (132 ± 11 g/ha) que sous la forêt de feuillus (93 ± 12 g/ha), du fait d'une interception plus importante des HAP atmosphériques par la forêt des résineux, induisant ainsi des dépôts totaux vers les sols forestiers plus importants. Les couches organiques contenaient un stock de HAP plus élevé que les couches organo-minérales et les couches organo-minérales les plus profondes (5 - 15 cm) contenaient le stock de HAP le plus faible.

Howsam et al. (2001) ont montré que les couches organo-minérales du sol contiennent 94% à 99% de la quantité totale des HAP présente dans les différents compartiments de l'écosystème forestier (végétation, couches organiques et couches organo-minérales). De même, plus de 92% de la totalité de carbone organique dans l'écosystème forestier se trouvait dans les couches organo-minérales du sol.

Les couches organo-minérales contenaient également le stock de HAP le plus élevé dans la forêt Schonbuch alors que, dans la Forêt-Noire, les couches organiques présentaient le stock de HAP le plus élevé (Gocht et al., 2007). Cette différence entre les deux sites allemands est attribuée au type d'humus forestier. Dans la Forêt-Noire, le type d'humus est mor. La

dégradation de la matière organique est donc très lente conduisant à l'accumulation d'une couche OH épaisse et donc d'un stock élevé de HAP. Par contre, dans la forêt Schonbuch (et dans la forêt Meathop de l'étude de Howsam et al. (2001)), la dégradation d'humus de type mull est rapide, la couche OH est donc quasiment absente. Dans ce cas-là, la bioturbation joue un rôle important à l'interface des couches organiques/couches organo-minérales de façon que les couches OL et OF, et donc les HAP liés à ces couches, s'incorporent rapidement dans les couches organo-minérales.

VI.3. Temps de résidence

Le calcul du stock de HAP dans les sols forestiers et l'estimation des dépôts totaux permettent de calculer le temps de résidence des HAP dans les sols forestiers (Équation I-2).

Équation I-2
$$T = \frac{S}{DT}$$

Où : T est le temps de résidence (année).

S est le stock de HAP dans les couches organiques ou organo-minérales (mg.m^{-2}).

DT est le flux de HAP dans les dépôts totaux ($\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$).

Les HAP peuvent être stockés dans les sols forestiers pendant de très longues périodes. Les auteurs des études citées précédemment ont calculé le temps de résidence de quelques HAP dans les sols forestiers (Tableau I-10).

Les temps de résidence semblent varier d'une étude à une autre et semblent dépendre des propriétés physico-chimiques des HAP. Les HAP lourds, qui sont moins sensibles aux processus de dissipation (lixiviation, volatilisation ou biodégradation) sont stockés plus longtemps que les HAP légers ou intermédiaires.

HAP	T (année)	Références
BaP et IP	34 - 46	Matzner (1984)
BghiP et FLA	14 - 26	
FLU, PHE	1 - 3	Howsam et al. (2001))
FLA, PYR, BkF et BaP	7 - 10	
BghiP	25	
PHE	92	Gocht et al. (2007)

Tableau I-10 : Temps de résidence des HAP dans des sols forestiers européens

En résumé, les mécanismes de transfert des HAP de l'atmosphère vers les sols forestiers (dépôts secs et humides, chute des feuilles et des aiguilles et le transfert par l'eau qui coule le long du tronc d'un arbre) et les stocks de HAP dans les sols forestiers pourraient dépendre du type d'essence forestière (résineux ou feuillus). La distribution des HAP entre les couches du sol semble dépendre du type d'humus et de la teneur de carbone organique. Ainsi, en rapportant les stocks aux flux entrant de HAP, leur temps de résidence dans les sols peut être déterminé. Les HAP semblent résider dans les sols durant des années, leur temps de résidence varie d'un HAP à un autre en fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

Plusieurs études ont été menées dans le but de mieux comprendre le devenir des HAP dans les écosystèmes forestiers. La plupart des études ont quantifié les HAP dans la végétation et dans les sols forestiers. Les mécanismes fondamentaux de transfert des HAP atmosphériques et leur accumulation dans les écosystèmes forestiers restent cependant mal compris. De plus, la compréhension de l'influence de l'écosystème forestier sur le cycle biogéochimique des HAP reste limitée par le nombre faible d'études qui traite de ce sujet.

À l'échelle nationale (France métropolitaine), il semble que jusqu'à présent la caractérisation des niveaux de pollution en HAP dans les massifs forestiers est peu documentée. Seule l'étude de Foan (2012), qui a quantifié les HAP dans des mousses dans 18 sites de prélèvement en région Ile-de-France, a été réalisée.

L'étude de l'évolution spatio-temporelle de la concentration, des flux et des stocks des HAP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier (végétation, horizons organiques et horizons organo-minéraux du sol) permettra de mettre en évidence le rôle de ces écosystèmes dans le transfert des HAP atmosphériques vers les sols forestiers d'une part, et de créer une archive de données des concentrations, des flux et des stocks de HAP dans les différents compartiments de différents sites forestiers français. Ainsi, une évaluation spatio-temporelle de la qualité environnementale du territoire forestier français sera possible.

Chapitre II - Matériels et Méthodes

I. Sites d'étude

Pour déterminer le rôle de la forêt dans le transfert des HAP atmosphériques vers les sols forestiers et dans le but de faire un suivi spatio-temporel de la concentration des HAP dans les échantillons de végétation (feuilles/aiguilles), d'horizons organiques et d'horizons organo-minéraux, ces derniers doivent être prélevés, traités, stockés et archivés selon un protocole unique adopté et choisi avec précaution. De plus, pour exploiter des bases de données existantes (par exemple les mesures des températures et de pluviométrie, les propriétés physico-chimiques des sols forestiers, la quantité de biomasse foliaire sénescence) et nécessaires à la quantification et à la compréhension de la variabilité spatiale et temporelle des teneurs des HAP, les forêts métropolitaines suivies par le réseau RENECOFOR ont été privilégiées.

I.1. Le réseau RENECOFOR

Le réseau RENECOFOR a été mis en place par l'Office National des Forêts (ONF) en 1992 pour une durée de 30 ans. Il est financé par l'Union européenne (UE) (jusqu'à 2006), par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), par le ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt et par le ministère de l'Environnement, de l'Energie et de la Mer. Ce réseau est un système de surveillance sanitaire des forêts constitué de 102 sites d'observations répartis sur tout le territoire français (Figure II-1). Ses objectifs sont « de détecter d'éventuels changements à long terme dans le fonctionnement d'une grande variété d'écosystèmes forestiers et de mieux comprendre les raisons de ces changements » (<http://www.onf.fr/renecofor>).

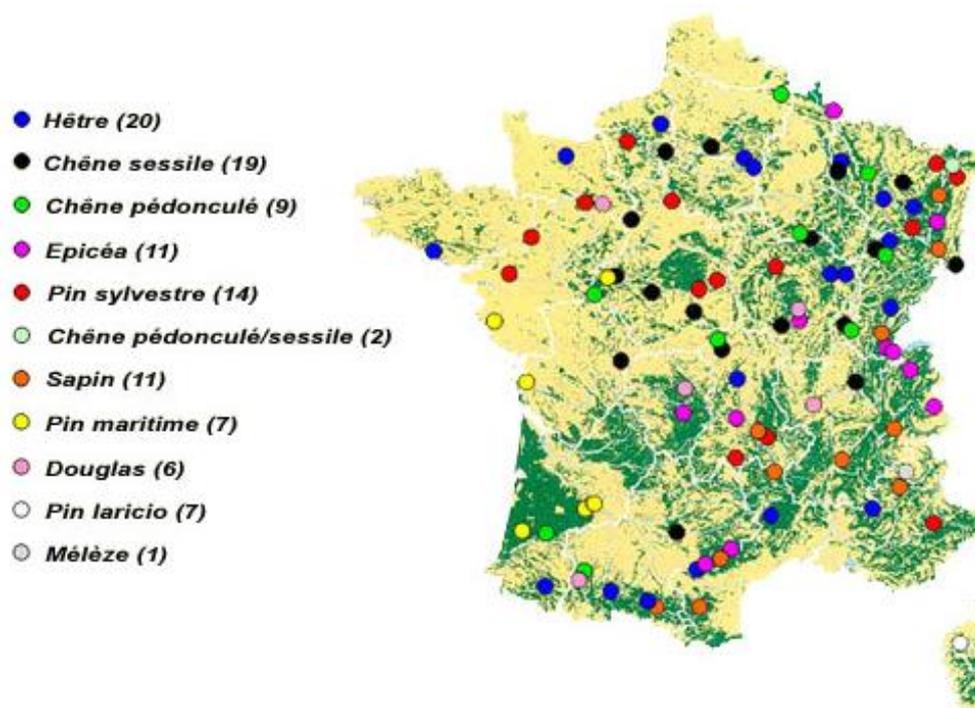


Figure II-1 : Carte des placettes RENECOFOR (<http://www.onf.fr/renecofor>)

I.2. Sites d'étude

Quatorze sites parmi les 102 présents dans le réseau RENECOFOR ont été choisis (Figure II-2).

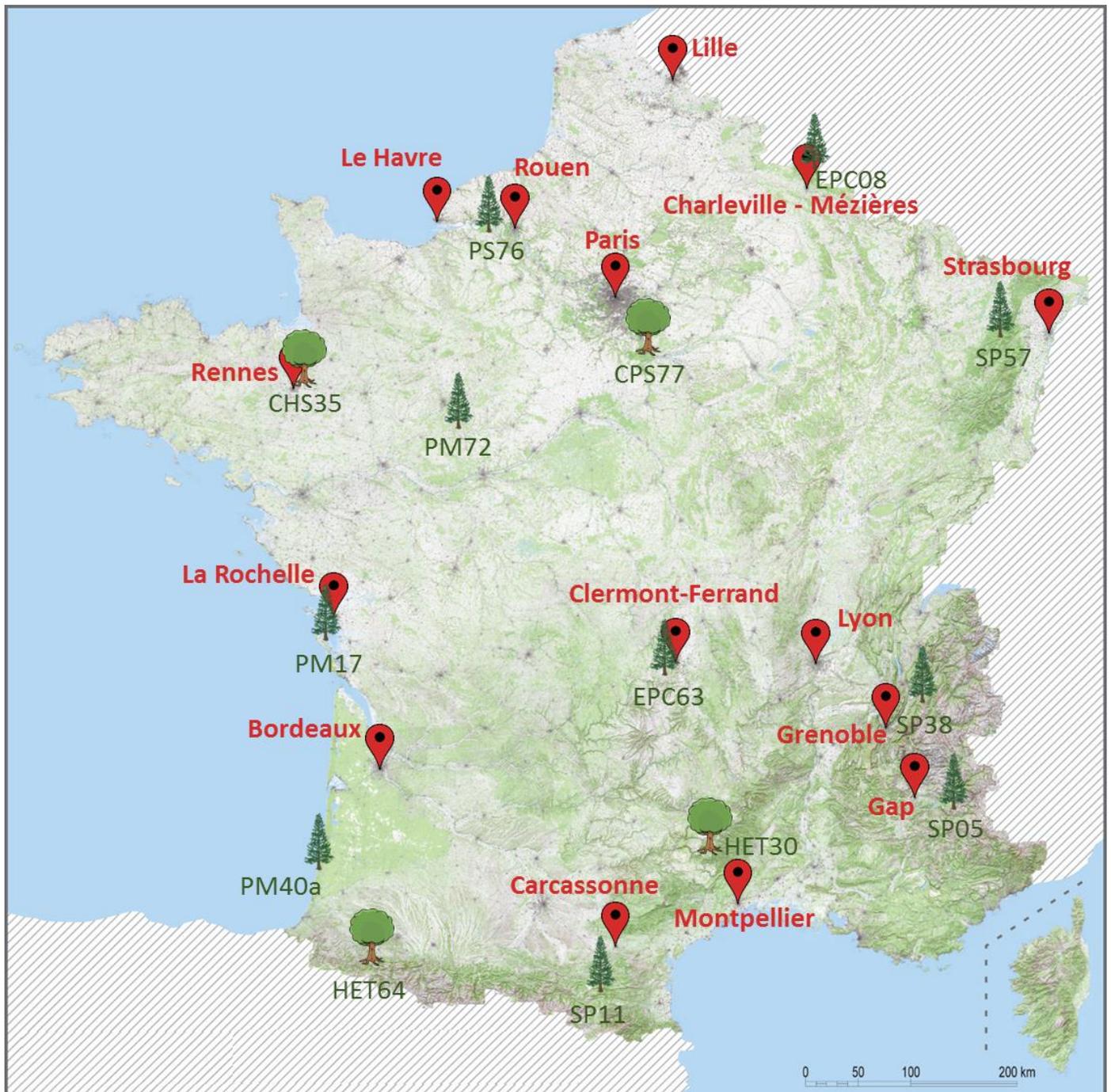


Figure II-2 : Les quatorze sites du réseau RENECOFOR choisis pour l'étude (Carte de la France au 1/25 000 modifiée de www.geotheque.org d'après ©Géoportail – Base de données "Carte topographique IGN")

Les lettres font référence à l'essence forestière dominante (Tableau II-3) et les chiffres font référence aux numéros de département et la lettre minuscule signifie que le même département comporte plusieurs sites comprenant la même essence.

Les quatorze sites d'étude sont choisis en dehors des zones urbaines et sur la base de plusieurs caractéristiques (Tableau II-3) :

- Type d'essence forestière. Pour étudier l'influence du type d'essence forestière sur la quantité des HAP piégés par les feuilles et les aiguilles, **sept espèces forestières** ont été choisies, dont **trois feuillus** (chêne sessile, chêne pédonculé et hêtre) et **quatre résineux** (épicéa commun, pin maritime, pin sylvestre et sapin pectiné). 82% des 102 sites du réseau RENECOFOR sont dominés par ces sept types d'essences forestières choisies.
- Type d'humus (horizons organiques). Les **trois grands types d'humus** (mull, moder et mor) ont été choisis. Ils présentent des vitesses différentes de dégradation de la matière organique. La quantification des HAP dans ces trois types d'humus permettra donc d'établir une éventuelle relation entre la quantité des HAP piégés et le taux de dégradation de la matière organique.
- Caractéristiques des sols (horizons organo-minéraux). Afin d'étudier la variabilité spatiale des concentrations des HAP dans les horizons organo-minéraux entre les différents sites d'étude, et pour pouvoir déterminer les paramètres qui influencent le piégeage des HAP dans les sols forestiers, des sols présentant des propriétés physico-chimiques suffisamment différents ont été choisis :

Huit types de sols, dont six acides (luvisol typique (CHS35 et CPS77), podzsol ocrique (EPC08 et HET30), brunisol mésosaturé (EPC63 et HET64), arenosol podzolisé (PM40a), podzsol meuble (PM72 et PS76) et alocrisol typique (SP38 et SP57)), **un neutre** (calcisol (SP05 et SP11)) et **un alcalin** (arenosol calcaire (PM17)), ont été choisis. Ces types de sols présentent des contenus différents en carbone organique (Corg). Les données de concentrations et de stocks de Corg pour chaque profondeur des couches organo-minérales, pour la première (entre 1992 et 1995) et la deuxième (entre 2007 et 2012) campagne d'échantillonnage et pour tous les sites d'étude sont consultables en annexes (Annexe A).

Enfin, les types de sols choisis présentent **des textures différentes** : **argilo-limoneuse** à sables grossiers (CHS35), **limono-argilo-sableuse** à sables fins (HET64 et SP11) ou à sables grossiers (SP38), **limoneuse à limono-argileuse** (SP05 et EPC08), **limono-sableuse** (EPC63), **sablo-limoneuse** (PS76 et PM72), **sableuse à sablo-limoneuse** (CP77 et HET30), **sableuse** (PM17, PM40a et SP57). Des informations complémentaires sur les propriétés physico-chimiques des sols des sites d'étude sont consultables en annexes (Annexe D) (description détaillée dans Brethes et Ulrich (1997)).

Campagne	Corg (g/kg)	0-10 cm	10-20 cm	20-40 cm
1	Moyenne ± écart-type	45 ± 41	24 ± 23	16 ± 18
	Maximum	158 (EPC63)	81 (EPC63)	58 (EPC63)
	Minimum	5 (PM40a)	2 (PM40a)	1 (PM40a)
2	Moyenne ± écart-type	51 ± 46	28 ± 28	19 ± 24
	Maximum	186 (EPC63)	108 (EPC63)	88 (EPC63)
	Minimum	7 (PM40a)	2 (PM40a)	1 (PM40a)

Tableau II-1 : Concentration de carbone organique dans les couches organo-minérales des quatorze sites d'étude

Campagne	Corg (t/ha)	0-10 cm	10-20 cm	20-40 cm	0-40 cm
1	Moyenne \pm écart-type	30 \pm 13	17 \pm 10	23 \pm 14	70 \pm 35
	Maximum	46 (EPC63)	37 (EPC63)	50 (EPC63)	129 (EPC63)
	Minimum	6 (PM40a)	1 (PM40a)	2 (PM40a)	8 (PM40a)
2	Moyenne \pm écart-type	33 \pm 14	18 \pm 12	22 \pm 17	73 \pm 38
	Maximum	62 (EPC63)	49 (EPC63)	65 (EPC63)	158 (EPC63)
	Minimum	11 (PM40a)	3 (PM40a)	4 (PM40a)	19 (PM40a)

Tableau II-2 : Stock de carbone organique dans les couches organo-minérales des quatorze sites d'étude

- Positionnement est/ouest et nord/sud. Pour mettre en évidence la présence des éventuels gradients latitudinaux ou longitudinaux de la concentration des HAP à l'échelle du territoire métropolitain, des sites de coordonnées suffisamment différentes et qui permettent de définir des transects est/ouest et nord/sud ont été choisis.
- Paramètres environnementaux. Pour mettre en évidence d'éventuelles relations entre d'une part la quantité de HAP piégés par la forêt et d'autre part la pluviométrie, la température et l'altitude, des sites de différentes altitudes et de différents climats ont été choisis : **cinq sites, de climat montagnard, sont des sites d'altitude correspondant à des forêts de l'étage montagnard** (EPC63 (950 m), SP11 (950 m), SP38 (1100 m), SP05 (1360 m) et HET30 (1400 m)). **Deux sites** sont de **climat semi-océanique** (CPS77 (80 m) et PM72 (153 m)). **Cinq sites** sont de **climat océanique** (CHS35 (80 m), PM17 (15 m), PM40a (27 m), PS76 (70 m) et HET64 (400 m)). **Deux sites** sont de **climat continental** (EPC08 (480 m) et SP57 (400 m)). Seul le climat méditerranéen (deux sites parmi les 102 sites du réseau RENECOFOR) n'a été choisi.

Des informations plus détaillées sur chaque site sont présentées dans les annexes (Annexe D).

Site	Essence forestière dominante	Département	Latitude longitude	Altitude (m)	Climat	Type d'humus	Type de sol pH eau (0-10 cm)
CHS35	Chêne sessile	Ille-et-Vilaine	48°10'41"N 1°32'01"W	80	Océanique	Dysmoder	Luvisol typique 4,1
CPS77	Chêne pédonculé/ Chêne sessile	Seine-et-Marne	48°27'14 N 2°43'02 E	80	Semi-océanique	Moder	Luvisol typique 4,6
EPC08	Epicéa commun	Ardennes	49°55'42"N 4°48'40"E	480	Continental	Moder	Podzosol ocrique 3,9
EPC63		Puy-de-Dôme	45°44'54"N 2°58'12"E	950	Montagnard	Dysmull	Brunisol mésosaturé 4,4
HET30	Hêtre	Gard	44°06'14"N 3°32'31"E	1400	Montagnard	Dysmoder	Podzosol ocrique 4,4
HET64		Pyrénées-Atlantiques	43°08'22"N 0°40'50"W	400	Océanique	Oligomull	Brunisol mésosaturé 4,9
PM17	Pin maritime	Charente-Maritime	45°58'59"N 1°16'25"W	15	Océanique	Mor	Arenosol calcaire 8,3
PM40a		Landes	43°56'37"N 1°20'54"W	27	Océanique	Mor	Arenosol podzolisé 5,0
PM72		Sarthe	47°48'08"N 0°21'06"E	153	Semi-océanique	Mor	Podzosol meuble 4,2
PS76	Pin sylvestre	Seine-Maritime	49°27'58"N 0°43'26"E	70	Océanique	Mor	Podzosol meuble 3,9
SP05	Sapin pectiné	Hautes-Alpes	44°29'57"N 06°27'25"E	1360	Montagnard	Oligomull actif	Calcisol 6,0
SP11		Aude	42°52'34"N 02°04'31"E	950	Montagnard	Mésomull	Calcisol 6,0
SP38		Isère	45°25'31"N 06°07'16"E	1100	Montagnard	Amphimull	Alocrisol typique 4,3
SP57		Moselle	48°35'42"N 07°09'07"E	400	Continental	Oligumull	Alocrisol typique 4,2

Tableau II-3 : Description des quatorze sites d'étude (Ponce et al., 1998; Ponette et al., 1997)

II. Stratégie d'échantillonnage

Les échantillons de feuilles /d'aiguilles, des couches organiques et organo-minérales de sols ont été prélevés par le personnel de RENECOFOR, qui a mis en place la stratégie d'échantillonnage sur le site d'étude, l'intervalle de temps entre les campagnes successives et les protocoles de caractérisation physico-chimique des échantillons.

II.1. Échantillons foliaires : feuilles et aiguilles

II.1.1. Prélèvement

Le prélèvement des échantillons foliaires a été répété annuellement de 1993 à 1999 (à l'exception de l'année 1995 pour laquelle seuls les échantillons des forêts de feuillus ont été prélevés) puis tous les deux ans (à l'exception de l'année 2003) (Tableau II-4).

Seize arbres, dont huit qui servent à l'échantillonnage et huit qui servent de réserve, appartenant tous à la classe des dominants et co-dominants de l'essence principale ont été sélectionnés. Chaque année, les feuilles ou les aiguilles ont été prélevées sur le même groupe d'arbres sauf lorsque les arbres de ce groupe sont en mauvais état sanitaire (attaques d'insectes, coloration anormale ou houppier réduit). Dans ce cas, le groupe de réserve est utilisé.

« Les feuilles ou les aiguilles sont collectées sur un (ou des) rameau(x) prélevé(s) au fusil de chasse dans le tiers supérieur du houppier. Les rameaux sont sélectionnés en fonction de leur niveau d'éclaircissement, mais aussi en fonction de leur densité de feuillage, de leur couleur, de la couleur des feuilles, de leur dimension et de leur forme qui doivent être représentatifs de l'aspect général du houppier. Cependant dans le cas des résineux il est parfois difficile de choisir un verticille bien précis. Sur les huit arbres d'un même site, les directions de prélèvement devraient être décalées de 90° d'un arbre à l'autre afin de ne pas influencer les résultats de l'analyse en privilégiant une direction donnée. » (Croise et al., 1999). Cependant, dans les sites subissant fréquemment des vents forts dans une direction particulière (HET30, PM17 et PS76), le prélèvement est uniquement effectué dans la direction opposée aux vents dominants.

« Les rameaux des différentes directions une fois au sol, ainsi que les feuilles ou les aiguilles, sont mélangés et manipulés avec des gants en polyéthylène afin de ne pas les contaminer. Les échantillons sont placés dans des sacs en polyéthylène microperforés. Seules les feuilles entières, non touchées par les plombs, sont détachées pour constituer l'échantillon. Les feuilles humides sont séchées avec du papier absorbant avant d'être enfermées dans les sacs. Les aiguilles de l'année, d'un an, de deux ans, etc., des rameaux des espèces résineuses sont séparées des branches. Pour finir, un échantillon composite par placette est constitué par le mélange physique, de masse identique, de chacun des huit échantillons individuels » (Croise et al., 1999).

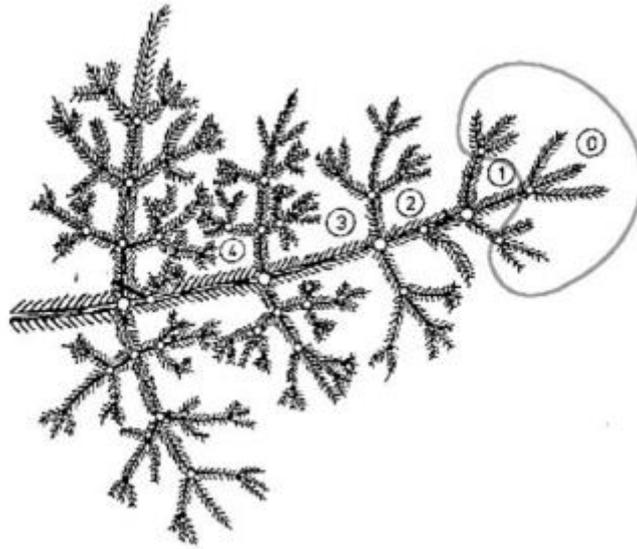


Figure II-3 : Âge des aiguilles sur une branche de sapin 0 = aiguilles de l'année ; 1= un an ; 2 = deux ans ; etc. (Fischer, 2010)

II.1.2. Stockage en pédothèque

Les échantillons sont envoyés pour analyses, immédiatement après leur prélèvement, à l'Unité de Service Analyses Végétales et Environnementales (USRAVE) de Bordeaux de l'Institut Nationale de la Recherche Agronomique (INRA).

Afin d'éviter toute évolution chimique et toute dégradation due à l'humidité, les échantillons ont été séchés à l'étuve entre 35°C et 40°C puis pesés et broyés au broyeur à couteaux d'acier. Après analyses, les surplus broyés sont stockés dans des pots en polypropylène semi-opaques et ils sont envoyés dans un bâtiment couvert, sans contrôle de température ni d'humidité à Vitry-aux-Loges (45).

II.2. Échantillons des sols

II.2.1. Prélèvement par la méthode des grappes

Pour intégrer au mieux la variabilité horizontale des propriétés physico-chimiques dans les sols forestiers, l'échantillonnage a été réalisé selon la méthode des grappes (Ponette et al., 1997). Les agents RENECOFOR ont procédé à une matérialisation des lieux de prélèvement d'après un schéma systématique de cinq grappes carrées à l'intérieur de chaque placette centrale clôturée (~5000 m²) (Figure II-4). Quatre grappes sont disposées à une dizaine de mètres de chaque coin de la placette, la cinquième étant positionnée en son centre. Chaque grappe est constituée d'un carré de sol de 13,5 mètres de côté, soit une surface correspondant à environ 3,6% de la surface totale de la placette centrale clôturée. L'emplacement précis des grappes vise à assurer au mieux la représentativité des prélèvements de sols, en prenant en considération les critères de densité du couvert, de végétation herbacée et de pente.

Dans le but de retrouver les lieux de prélèvement exacts et afin d'éviter de faire un prélèvement dans des profils perturbés, la localisation de ces grappes (G1 à G5) est matérialisée par deux bornes de géomètre.

Pour chaque grappe, les prélèvements sont effectués en cinq points répartis en fonction des 16 intersections qui résultent du maillage à l'intérieur d'une grappe. Aucun prélèvement n'est effectué à une distance inférieure à 1,5 m du tronc des arbres (Ponette et al., 1997). Deux campagnes d'échantillonnage ont été réalisées : C1 (de 1992 à 1995) et C2 (de 2007 à 2012) (Tableau II-4).

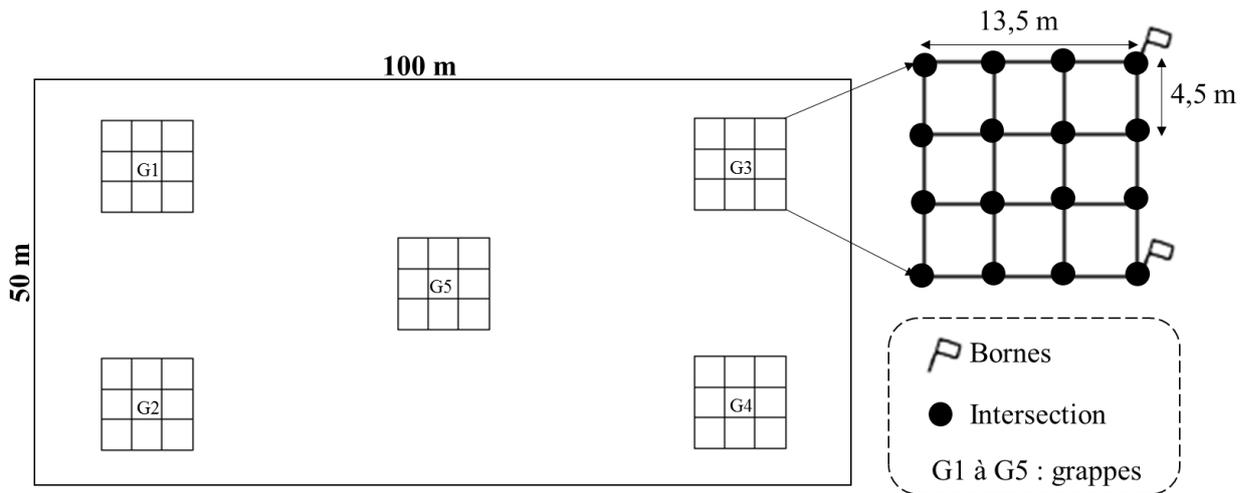


Figure II-4 : Représentation d'une placette centrale clôturée et ses grappes destinées au prélèvement des échantillons

Échantillon	Campagne	CHS35	CPS77	EPC08	EPC63	HET30	HET64	PM17	PM40a	PM72	PS76	SP05	SP11	SP38	SP57
Feuille/aiguille	1993	28/07/1993	21/07/1993	27/10/1993	13/12/1993	17/08/1993	29/07/1993	29/11/1993	11/01/1994	02/12/1993	25/11/1993	26/11/1993	06/01/1994	13/12/1993	16/12/1993
	1994	18/07/1994	09/08/1994	01/12/1994	16/12/1994	01/08/1994	01/08/1994	12/12/1994	20/10/1994	15/12/1994	05/01/1995	10/11/1994	18/10/1994	16/11/1994	25/10/1994
	1995	09/08/1995	22/08/1995			25/08/1995	04/08/1995								
	1996	30/08/1996	08/08/1996	22/10/1996	03/12/1996	13/08/1996	08/07/1996	09/01/1997	09/12/1996	07/01/1997	06/11/1996	23/10/1996	28/10/1996	11/10/1996	05/11/1996
	1997	17/07/1997	22/07/1997	21/11/1997	08/12/1997	08/08/1997	30/07/1997	22/12/1997	03/12/1997	13/01/1998	28/10/1997	26/11/1997	07/01/1998	24/10/1997	23/10/1997
	1998	22/07/1998	28/08/1998	03/11/1998	16/11/1998	16/07/1998	27/08/1998				22/10/1998	20/10/1998	29/10/1998	28/10/1998	28/10/1998
	1999	28/07/1999	17/08/1999	06/12/1999	17/11/1999	06/08/1999	05/08/1999	09/12/1999	01/12/1999	07/01/2000	13/10/1999	03/11/1999	02/12/1999	04/11/1999	03/12/1999
	2001	01/08/2001	25/07/2001	27/11/2001	29/10/2001	27/08/2001	29/08/2001		25/10/2001	04/02/2002	14/11/2001	24/09/2001	28/08/2001	25/09/2001	18/10/2001
	2005	26/07/2005	25/07/2005	09/12/2005	23/11/2005	29/08/2005	03/08/2005	17/10/2005	03/11/2005	26/10/2005	18/10/2005	27/10/2005	13/12/2005	13/10/2005	18/10/2005
	2007	24/07/2007	31/07/2007	14/11/2007	20/11/2007	26/07/2007	17/08/2007	05/12/2007	13/12/2007	19/11/2007	16/10/2007	15/11/2007	12/12/2007	08/10/2007	11/12/2007
2009	21/07/2009	20/07/2009	19/10/2009	13/10/2009	19/08/2009	20/08/2009	05/11/2009		04/11/2009	02/12/2009	05/10/2009	08/12/2009	12/10/2009	14/12/2009	
2011	28/07/2011	20/07/2011	26/10/2011	10/11/2011		01/08/2011			09/11/2011	19/10/2011			17/10/2011	02/11/2011	
Horizons organiques et horizons organo-minéraux	C1	04/08/1994	01/02/1994	31/08/1993	30/11/1992	20/09/1993	22/11/1993	22/02/1993	05/07/1993	31/07/1995	09/03/1993	05/07/1994	06/12/1993	23/08/1994	23/08/1994
	C2	04/07/2011	07/02/2008	22/10/2007	05/11/2007	08/10/2007	19/11/2007	22/02/2010	21/06/2010	25/07/2011	26/03/2012	18/07/2011	27/10/2007	29/08/2011	15/10/2007

Tableau II-4 : Dates de prélèvements des échantillons de feuilles/aiguilles, des horizons organiques et des horizons organo-minéraux

II.2.1.1. Horizons organiques

La surface de prélèvement est délimitée par un cadre métallique de 50 cm × 50 cm. Le matériel végétal vivant est exclu (plantes herbacées, mousses, lichens, graines), mis à part les racines fines. Les modalités de prélèvement des horizons organiques sont fonctions de la campagne et de l'épaisseur de l'horizon OH :

- C1 : la couche OH est prélevée séparément des deux couches OL et OF, si sa profondeur est supérieure à 1 cm. Seuls les échantillons des deux couches OL et OF sont donc combinés pour former un seul échantillon composite OLF. Toutefois, si la profondeur de la couche OH est inférieure à 1 cm, les échantillons des trois couches organiques OL, OF et OH sont combinés pour former un seul échantillon composite OLFH.
- C2 : les trois couches OL, OF et OH sont prélevées séparément lorsque les deux couches OL et OF sont distinguées. Dans certaines placettes (CPS77 et SP05), les deux couches OF et OH sont combinées pour former un seul échantillon composite OFH.

II.2.1.2. Horizons organo-minéraux

Les prélèvements des couches organo-minérales s'effectuent dans des intervalles de profondeur prédéterminés (0-10 cm, 10-20 cm et 20-40 cm), en creusant progressivement une fosse d'environ 50 cm de côté, après enlèvement des horizons organiques. Pour chaque point de la grappe et chaque niveau, le sol est prélevé sur toute l'épaisseur de la couche considérée (Ponette et al., 1997).

II.2.2. Stockage en pédothèque

Les échantillons des horizons organiques sont séchés soit en étuve (30°C à 40°C, pendant 24h à 72h) soit à température ambiante.

Les échantillons des horizons organo-minéraux destinés aux analyses physico-chimiques subissent un pré-séchage à l'air ou en étuve à une température d'environ 30°C pendant au moins 24h (Ponette et al., 1997). Les échantillons sont ensuite envoyés au Laboratoire d'Analyses des Sols (LAS) de l'INRA à Arras (62) pour des analyses physico-chimiques. Ils sont séchés à l'étuve entre 30°C et 35°C puis pesés, tamisés (à 2 mm puis à 0,315 mm) et broyés (deuxième campagne uniquement : de 2007 à 2012). Après l'analyse, le surplus des échantillons et les échantillons bruts séchés de chaque couche sont stockés dans des pots en polypropylène semi-opaques et ils sont envoyés à la pédothèque.

II.2.3. Analyses physico-chimiques des échantillons

Les fiches de description des sols et les caractéristiques physico-chimiques (pH, teneur en carbone organique, rapport C/N, capacité d'échange cationique, densité apparente) ont été établies par les personnels du réseau RENECOFOR. Toutes les informations nécessaires sur les protocoles utilisés peuvent être consultées dans Ponette et al. (1997).

II.3. Conditionnement des échantillons

Le traitement physique de la matrice peut provoquer des pertes involontaires en HAP légers en raison de leur volatilité. Le séchage à l'étuve est souvent utilisé avant toute quantification des HAP.

Berset et al. (1999) ont analysé des échantillons de sol séchés dans l'étuve entre 25°C et 40°C. Ils ont montré qu'il n'y avait pas de perte significative (séchage dans l'étuve) pour tous les HAP (sauf pour le naphthalène), ces pertes deviennent plus importantes quand la température dépasse 40°C.

III. Protocole d'échantillonnage à la pédothèque

Les échantillons à analyser (Figure II-5) ont été récupérés de la pédothèque en février 2013. Une élaboration d'échantillons composites a été faite sur place pour les échantillons foliaires à l'aide d'une cuillère-mesureuse en acier inoxydable. Afin de limiter le nombre de manipulations, les échantillons ont été regroupés en cinq groupes d'années. La cuillère a été nettoyée avec un papier absorbant non pelucheux entre les échantillons.

Pour les échantillons de couches organiques et couches organo-minérales, une grappe sur cinq par site a été échantillonnée. Tous les échantillons étaient conservés dans des récipients en polyéthylène haute densité (PEhd). Les échantillons ont ensuite été stockés au laboratoire entre 17°C et 27°C et à l'abri de la lumière pour éviter toute photolyse des HAP. Les échantillons ont été analysés sous cinq mois après réception.

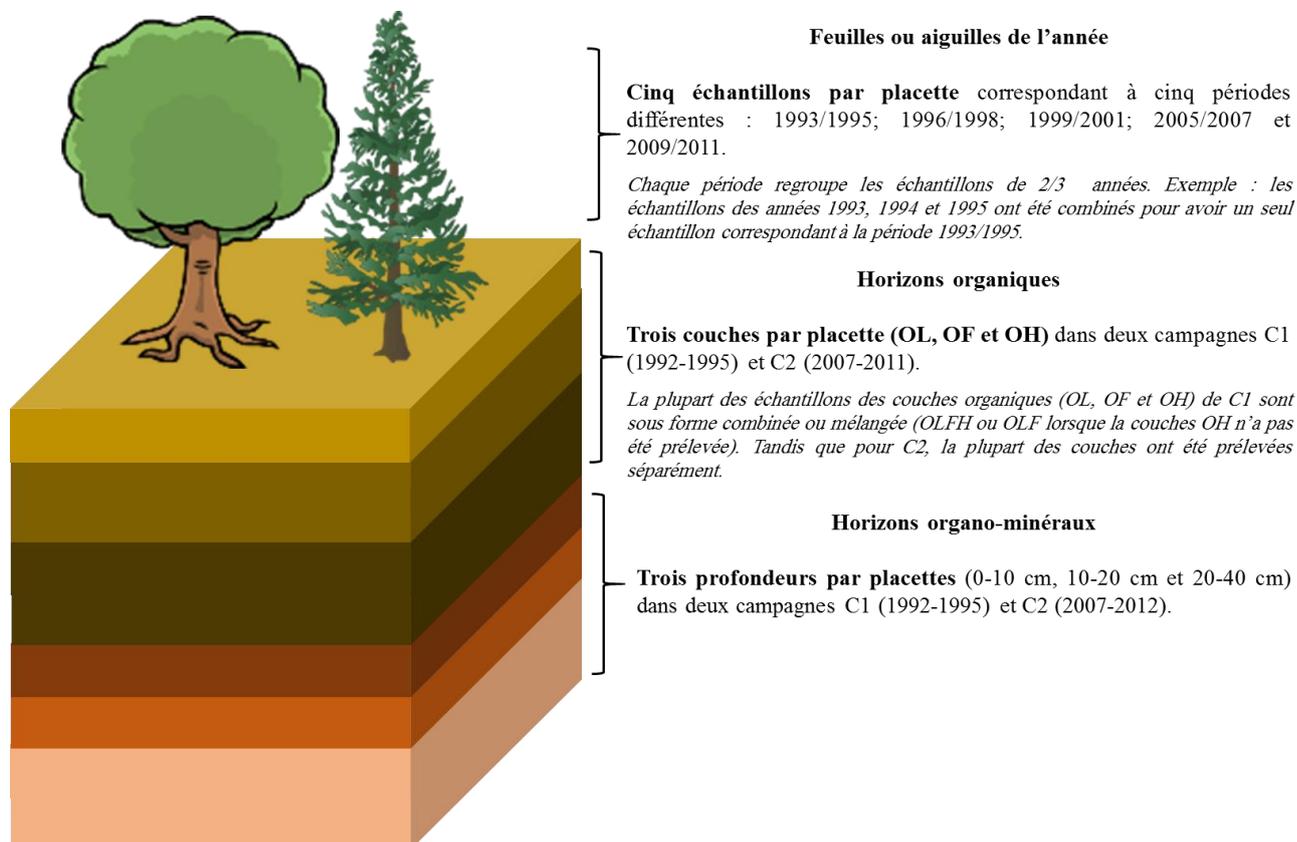


Figure II-5 : Description des échantillons des quatorze sites d'étude

IV. Analyse chimique des échantillons

La quantification des HAP contenus dans les trois matrices (feuilles/aiguilles, horizons organiques et horizons organo-minéraux) se déroule en plusieurs étapes :

- Étape 1

Deux grammes de matière sèche sont pesés et placés dans des cellules en acier inoxydable (cellule ASE 33 ml, RESTEK). Les échantillons sont chauffés à 90°C sous 120 bars de pression, et extraits par trois cycles d'un mélange d'acétone : dichlorométhane (50 : 50, v : v) à l'aide de l'Accelerated Solvant Extraction (ASE 200, Dionex). Chaque cycle se compose d'une première étape de chauffage pendant cinq minutes suivies de six minutes en mode statique, puis d'un rinçage par 10% du volume extrait et d'une purge de 120 secondes.

- Étape 2

L'extrait obtenu est évaporé jusqu'à 1 mL au Turbovap II (Zimark). Il est ensuite purifié sur une colonne de silice-alumine (2 g de rapport massique 50 : 50). La silice (C60 (63-200µm) A.) et l'alumine (58 Å) utilisées sont activées et conditionnées à 525°C pendant deux heures. L'élution est faite grâce à un mélange de 15 mL d'heptane : dichlorométhane (98 : 2, v : v) et un deuxième mélange de 10 mL d'heptane : dichlorométhane (80 : 20, v : v).

- Étape 3

Cet éluat est filtré à 0,2 µm (polytétrafluoroéthylène PTFE), évaporé quasi totalement à sec sous flux d'azote et repris dans 500 µL de méthanol.

L'analyse est réalisée en HPLC-FD constituée d'un injecteur automatique (Autosampler AS-2000A, Merck), d'une pompe à gradient (Intelligent Pump L6200A, Merck), d'une pré-colonne (Pinnacle II PAH 10*4.0mm, RESTEK), d'une colonne (Nucleosil 100-5 C18) thermostatée à 30°C et d'un détecteur de fluorescence (Fluorescence Detector series 200, Perkin-Elmer).

La méthode (Annexe A) permet l'identification des 14 HAP suivant (parmi les 16 ciblés par l'Union européenne et l'US-EPA) : acénaphthène (ACE), anthracène (ANT), benzo(a)anthracène (BaA), benzo(a)pyrène (BaP), benzo(b)fluoranthène (BbF), benzo(g,h,i)pérylène (BghiP), benzo(k)fluoranthène (BkF), chrysène (CHR), dibenzo(a,h)anthracène (DbahA), fluoranthène (FLA), fluorène (FLU), indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP), phénanthrène (PHE) et pyrène (PYR). L'acénaphthylène (ACY) n'est pas quantifié car il est non détectable dans la mesure où il est peu fluorescent (El Harrak et al., 1998). Le naphthalène (NAP), qui est détectable, n'est pas quantifié car il est facilement volatilisé et dégradé.

V. Caractéristiques de la méthode analytique

V.1. Limite de détection et limite de quantification

Les limites de détection LD et de quantification LQ pour les 14 HAP (Tableau II-5) ont été calculées en analysant des blancs d'échantillons (Armbruster et Pry, 2008), c'est-à-dire des échantillons qui ne contiennent pas des HAP ou des matrices dans lesquelles on cherche à quantifier les HAP : feuilles/aiguilles, horizons organiques ou horizons organo-minéraux.

Le calcul se base sur l'écart-type σ de chaque HAP pour dix blancs, selon l'Équation II-1:

$$\text{Équation II-1} \quad LD = 3 \times \sigma$$

Le calcul de la LQ se base également sur σ , et est calculée selon l'Équation II-2:

$$\text{Équation II-2} \quad LQ = 10 \times \sigma$$

	ACE	FLU	PHE	AN	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	DbahA	IP
LD (ng/g)	5	2	5	0,25	1	2	1	1	0,5	0,1	0,25	1	1	2
LQ (ng/g)	15	5	17	1	4	6	4	2	2	0,3	1	3	3	6

Tableau II-5 : Limite de détection et limite de quantification des 14 HAP

V.2. Répétabilité

La répétabilité est définie comme étant « l'étroitesse de l'accord entre les résultats successifs obtenus avec la même méthode d'une matière identique soumise à l'essai dans les mêmes conditions (même opérateur, même appareil, même laboratoire et court intervalle de temps) » (ISO, 2005).

Pour déterminer la répétabilité de la méthode analytique, des échantillons d'aiguilles et des sols d'un autre site d'étude forestier, appelé « Creux Perrin », seront analysés parce que la quantité des échantillons fournis par le réseau RENECOFOR était un facteur limitant. Le site Creux Perrin se situe dans le massif des Bauges (Savoie) (~1400 m). Il n'est pas directement influencé par des sources de HAP et il est dominé par deux essences forestières (épicéa commun et hêtre). Le pH et le contenu de carbone organique du sol du site Creux Perrin se trouvent dans la même gamme que ceux des sols des 14 sites d'étude du réseau RENECOFOR (Perrette et al., 2013).

Dix échantillons d'épicéa, dont trois ont été perdus lors de l'analyse, et dix échantillons de sols (les dix premiers centimètres des couches organo-minérales du sol) ont été extraits, purifiés, et injectés en HPLC-FD selon le protocole décrit précédemment.

La répétabilité est ainsi estimée par le coefficient de variation CV, nommée également incertitude de mesure relative (Tableau II-6), selon l'Équation II-3:

Équation II-3

$$CV = \frac{\text{Ecart-type}}{\text{Concentration moyenne}} \times 100$$

Les coefficients de variation de certains HAP n'ont pas pu être calculés parce que ces HAP n'ont pas pu être détectés en concentrations supérieures à LD dans les dix ou les sept répliqués analysés. Les CV des HAP pour lesquels le calcul était possible ne dépassent pas 30%, la valeur seuil recommandée par l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Thompson et al., 2009).

CV%	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	DbahA	IP	Σ14 [HAP]
Épicéa (n = 7)	-	14	15	-	25	11	26	-	-	-	-	-	-	-	22
Sol (n = 10)	-	-	12	15	15	18	17	19	19	18	19	15	20	18	21

Tableau II-6 : Coefficient de variation estimé pour chaque HAP dans les échantillons d'épicéa et les échantillons des couches organo-minérales

Il n'a pas été possible d'analyser des répliqués pour chaque échantillon récupéré des sites d'étude du réseau RENECOFOR car la quantité fournie ne le permettait pas. Les valeurs des CV, incluant l'incertitude d'analyse et donc l'hétérogénéité de chaque échantillon prélevé, seront donc utilisées pour évaluer la concordance des concentrations individuelles mesurées entre les différentes placettes, les différentes périodes ou les différentes couches lorsque les différents tests statistiques (ANOVA ou Student) ne peuvent pas être appliqués.

V.3. Rendement

Les rendements d'extraction des HAP (Tableau II-7) sont déterminés en effectuant au moins deux analyses pour les échantillons de végétation (feuilles de la placette CHS35) et les échantillons de sol (les dix premiers centimètres des couches organo-minérales de la placette CHS35). Chaque échantillon a été dopé avec une solution de volume et une masse connue en HAP. La concentration initiale de l'échantillon a été préalablement déterminée. Le rendement est ainsi calculé selon l'Équation II-4. Les concentrations données dans les chapitres de résultats sont corrigées par les résultats de rendement.

Équation II-4

$$R = \frac{\text{concentration finale} - \text{concentration initiale}}{\text{concentration ajoutée}} \times 100$$

R %	ACE	FLU	PHE	ANT	FLA	PYR	BaA	CHR	BbF	BkF	BaP	BghiP	DbahA	IP
Feuilles	79	47	77	64	61	59	59	63	65	62	61	68	63	62
Sol	16	20	49	23	61	59	79	82	86	82	79	81	77	78

Tableau II-7 : Rendement des HAP

Résultats et Discussion

Chapitre III - Efficacité du piégeage des HAP atmosphériques par la végétation

Introduction

L'étude du piégeage des HAP atmosphériques par la végétation est une étape clé pour comprendre le transfert de ces molécules de l'atmosphère vers les sols forestiers.

Dans ce chapitre, les profils des HAP dans les feuilles et les aiguilles des quatorze sites d'étude seront examinés pour étudier leur variabilité spatio-temporelle. La variabilité spatiale de la concentration des HAP dans les feuilles et les aiguilles entre les sites d'étude sera également étudiée. Ainsi, l'influence des caractéristiques des sites d'étude sur la quantité des HAP piégés sera discutée.

La variabilité temporelle de la concentration des HAP entre 1993 et 2011 sera également examinée dans le but (i) de suivre l'évolution de l'historique de contamination en HAP dans la végétation et (ii) de déterminer l'efficacité d'enregistrer l'historique de la pollution atmosphérique en HAP par la végétation

Enfin, la masse des HAP à l'échelle des forêts françaises sera estimée et sera comparée avec la quantité émise estimée dans l'atmosphère afin de déterminer la capacité du piégeage des HAP atmosphériques par la végétation.

I. Profils des HAP

Les profils des HAP (ou composition en HAP) sont définis comme le rapport entre la concentration d'un seul HAP ([HAP]) et la somme des concentrations des quatorze HAP ($\sum 14$ [HAP]).

L'examen des profils des HAP dans la végétation (feuilles/aiguilles) des sites d'étude est une étape nécessaire (i) pour étudier leur variabilité spatio-temporelle et (ii) pour mettre en évidence l'origine de la pollution en HAP des sites d'étude.

La moyenne des profils des HAP (Figure III-1) dans la végétation des treize sites d'étude (le site PS76 a été exclu), de 1993 à 2011, montre que le PHE est le HAP le plus abondant ($50 \pm 14\%$ en moyenne), suivi par le FLA ($16 \pm 6\%$ en moyenne) et le PYR ($11 \pm 7\%$ en moyenne).

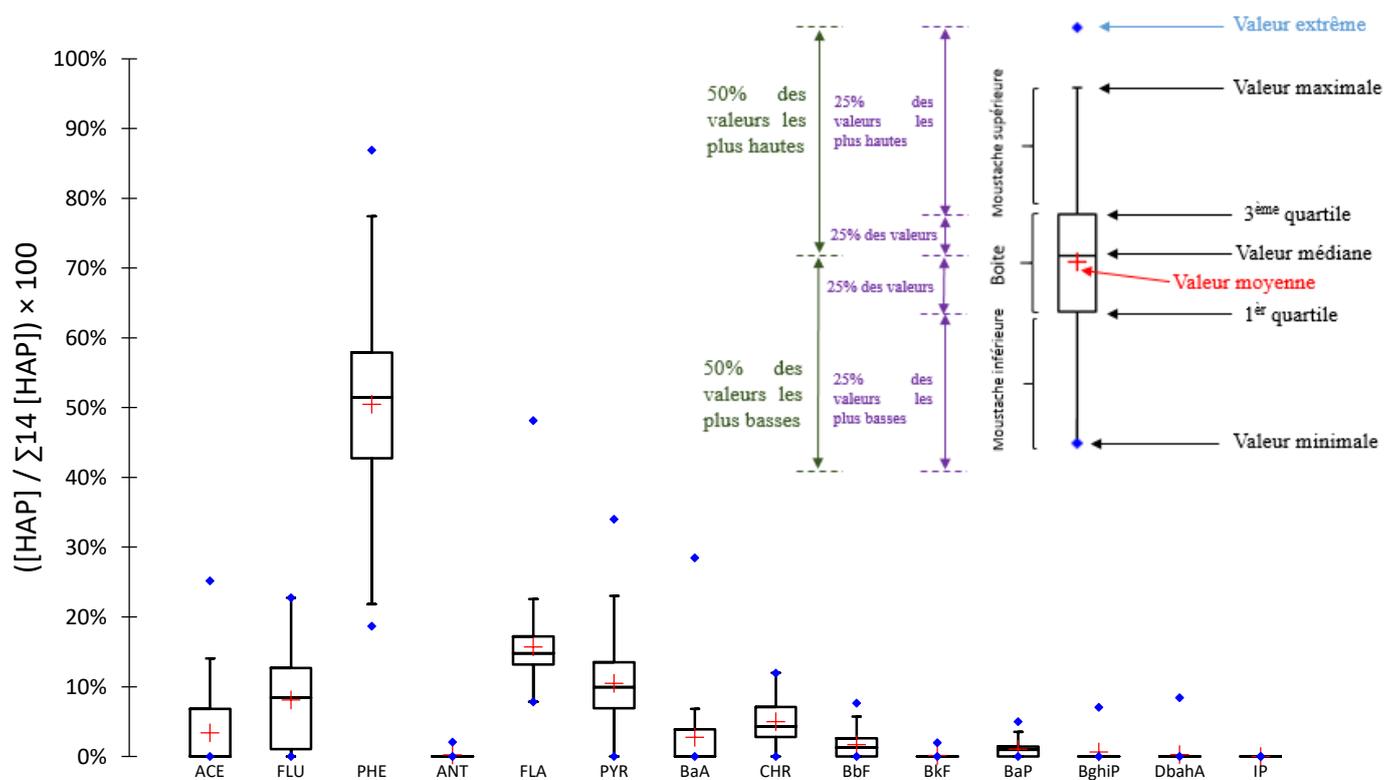


Figure III-1 : Profils des HAP dans la végétation (feuilles/aiguilles) des sites d'étude

Le site PS76 est le seul site pour lequel le PYR est le HAP le plus abondant ($38 \pm 12\%$ en moyenne sur les cinq périodes) (Figure III-2).

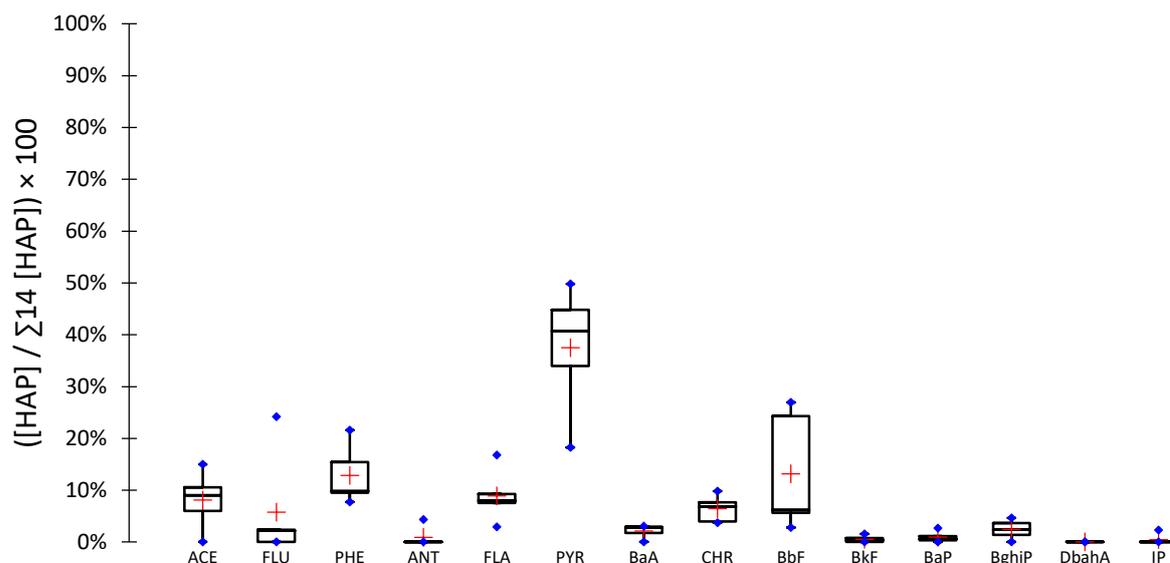


Figure III-2 : Profils de HAP dans les aiguilles du pin sylvestre du site PS76

L'anomalie du site PS76 pourrait être expliquée par sa proximité à trois importantes sources de HAP (Figure III-3) :

- Elle est située à l'est de la zone industrialo-portuaire du Havre (à 46 km de la placette).
- Elle est localisée à l'est de deux raffineries de pétrole, la raffinerie de Normandie (à 35 km de la placette) et la raffinerie de Port-Jérôme-Gravenchon (à 15 km de la placette).

Une troisième raffinerie de pétrole, la raffinerie de Petit-Couronne est située à 20 km à l'est de la placette et à 8 km du centre de Rouen (<http://www.euro-petrole.com/>). Cette dernière n'est toutefois pas dans la direction des vents dominants de la placette, venant de l'ouest (Annexe D).

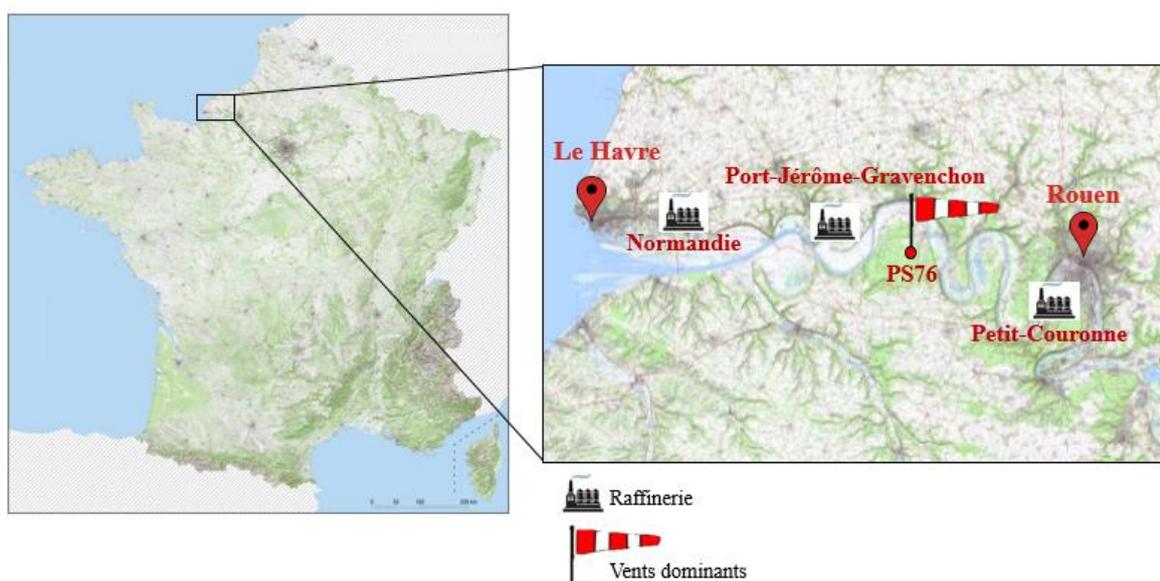


Figure III-3 : Localisation de la placette PS76, du port du Havre, de Rouen et des trois raffineries de pétrole

I.1. Comparaison avec les profils des HAP dans l'air

La composition en HAP dans l'atmosphère des sites de fond européens et français (Figure III-4) montre que le PHE est le HAP le plus abondant ($49 \pm 11\%$ en moyenne), suivi par le FLU ($22 \pm 5\%$ en moyenne), le FLA ($16 \pm 4\%$ en moyenne) et le PYR ($10 \pm 3\%$ en moyenne).

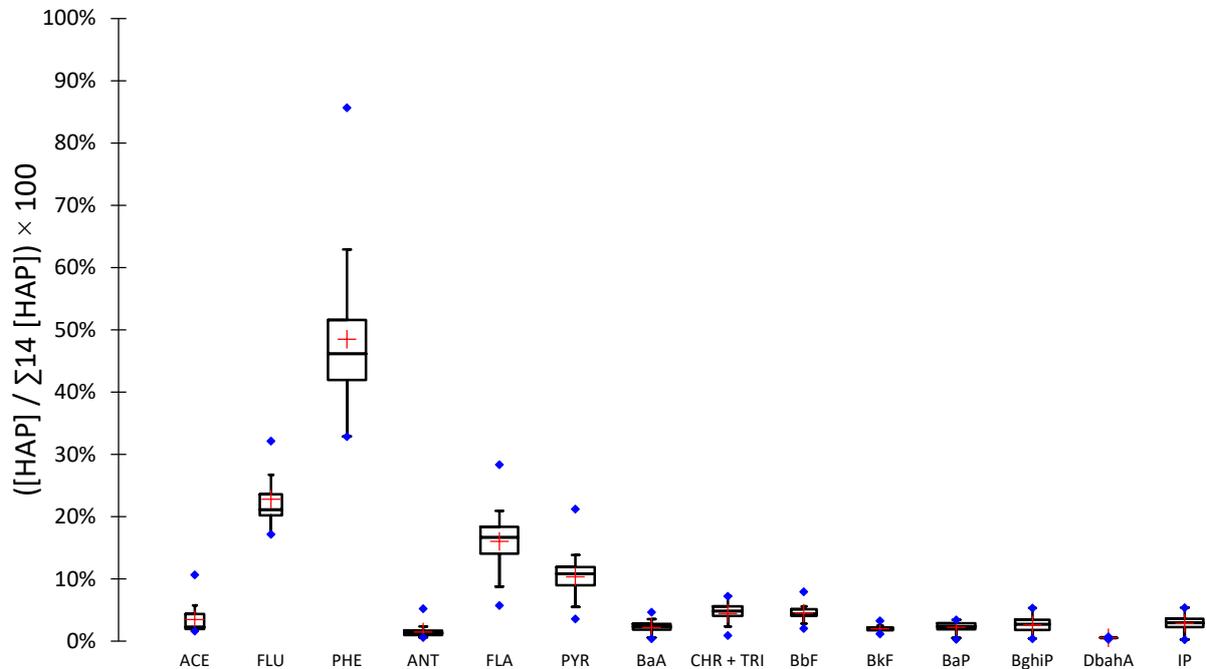


Figure III-4 : Profils des HAP dans l'air des sites de fond européens et français (d'après les données d'EMEP (Garrido et al., 2014) et les données de Morville et al. (2011))

Aucune différence de profils des HAP entre la végétation des treize sites d'étude (Figure III-1) et l'atmosphère des sites de fond n'est observée ($p \text{ value} < 0,0001$). Les placettes RENECOFOR présentent donc des profils des HAP similaires à ceux présents dans l'atmosphère des sites de fond européens.

Pour faciliter l'examen des profils et des concentrations des HAP, seuls trois HAP seront privilégiés dans le reste du manuscrit : PHE, FLA et BghiP.

Ces trois HAP appartiennent, respectivement, aux trois groupes : **légers** (ACE, FLU, PHE et ANT), **intermédiaires** (FLA, ANT, PYR, BaA et CHR) et **lourds** (BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP).

Cette décision est prise pour plusieurs raisons :

- i. Les propriétés physico-chimiques de ces trois HAP couvrent une large différence de comportement au niveau :
 - De la végétation : leur mécanisme de sorption à la surface de la feuille couvre les trois processus principaux : sorption à l'équilibre entre la végétation et la phase gazeuse (PHE), dépôt gazeux cinétiquement limité (FLA) et dépôt de HAP présents en phase particulaire (BghiP) (Krauss et al., 2005; McLachlan, 1999).
 - Des sols forestiers : volatilisation, lixiviation, dégradation, interaction avec la matière organique (cf. Tableau I-1).
- ii. Ces trois HAP présentent les proportions les plus élevées dans le groupe des HAP (légers, intermédiaires et lourds) dont ils font partie, et ce, dans les trois compartiments de l'étude. Leurs concentrations représentent, par rapport à la $\sum 14$ [HAP], environ :
 - $67 \pm 13\%$ (moyenne pendant les cinq périodes) dans les aiguilles et les feuilles
 - $55 \pm 18\%$ (C1) et $48 \pm 13\%$ (C2) dans les horizons organiques
 - $62 \pm 12\%$ (C1) et $63 \pm 14\%$ (C2) dans les horizons organo-minéraux

La placette PS76 sera exclue du reste des résultats de ce chapitre. Le choix de présenter uniquement les résultats du PHE, FLA et BghiP n'est pas adéquat pour cette placette : le PHE n'étant pas le HAP le plus abondant parmi les quatorze HAP analysés. De plus, le FLA et le BghiP ne sont pas les HAP les plus abondants dans les deux groupes intermédiaires et lourds, respectivement. La concentration de ces trois HAP dans les aiguilles de la placette PS76, ne contribue qu'à la hauteur de $25 \pm 12\%$ (moyenne pendant les cinq périodes) de la $\sum 14$ [HAP].

I.2. Variabilité spatiale

Les moyennes des proportions des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) pour chaque placette sur l'ensemble des cinq périodes (Figure III-5) montrent que toutes les placettes présentent des compositions en HAP similaires : le PHE est le HAP le plus abondant (proportion supérieure à 65%), il est suivi par le FLA.

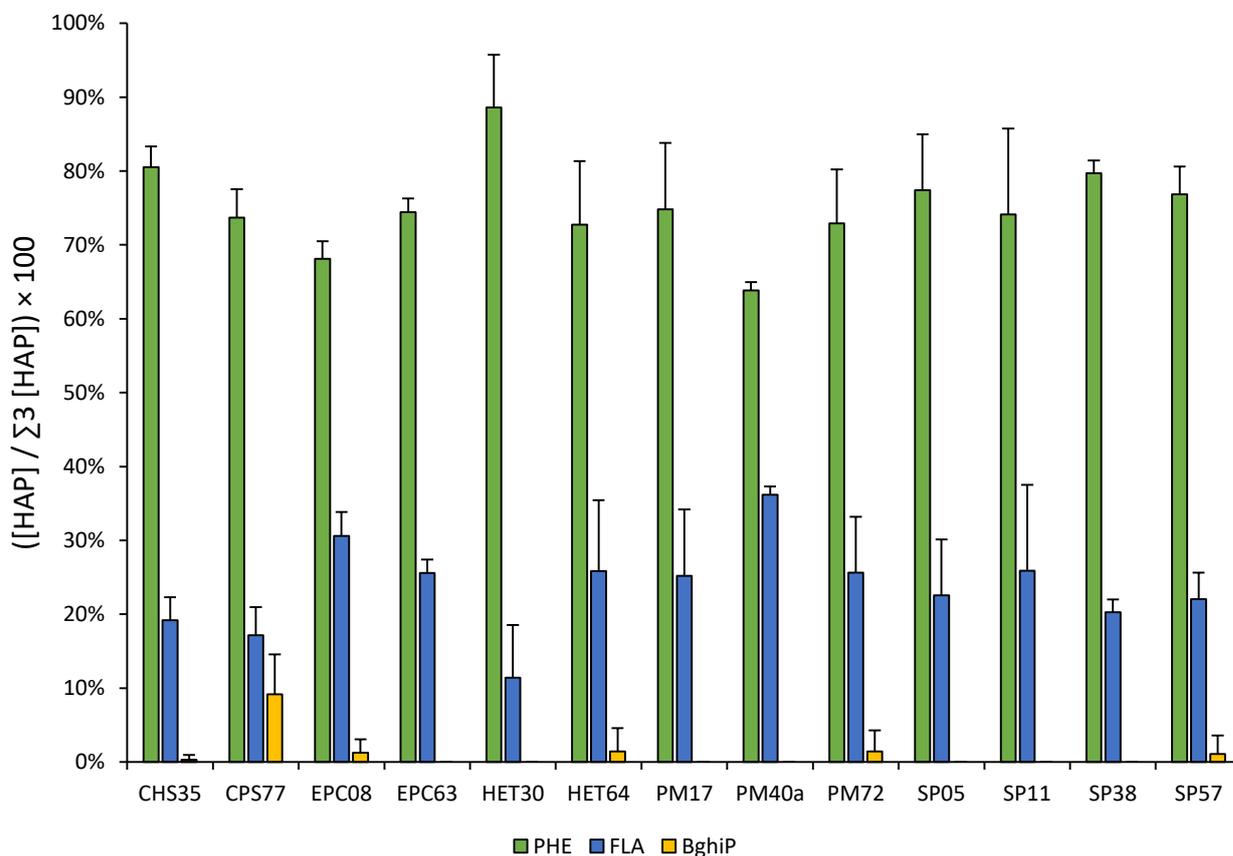


Figure III-5 : Composition en HAP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude (l'écart-type correspond à l'écart par rapport à la moyenne des cinq périodes)

I.3. Variabilité temporelle

La moyenne des proportions des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) pour chaque période (Figure III-6) montre qu'il n'existe pas de variabilité temporelle de la composition en HAP entre 1993 et 2011 (ANOVA, p value > 0,05 pour les trois HAP). Le PHE est le HAP le plus abondant (proportion supérieure à 75%), il est suivi par le FLA.

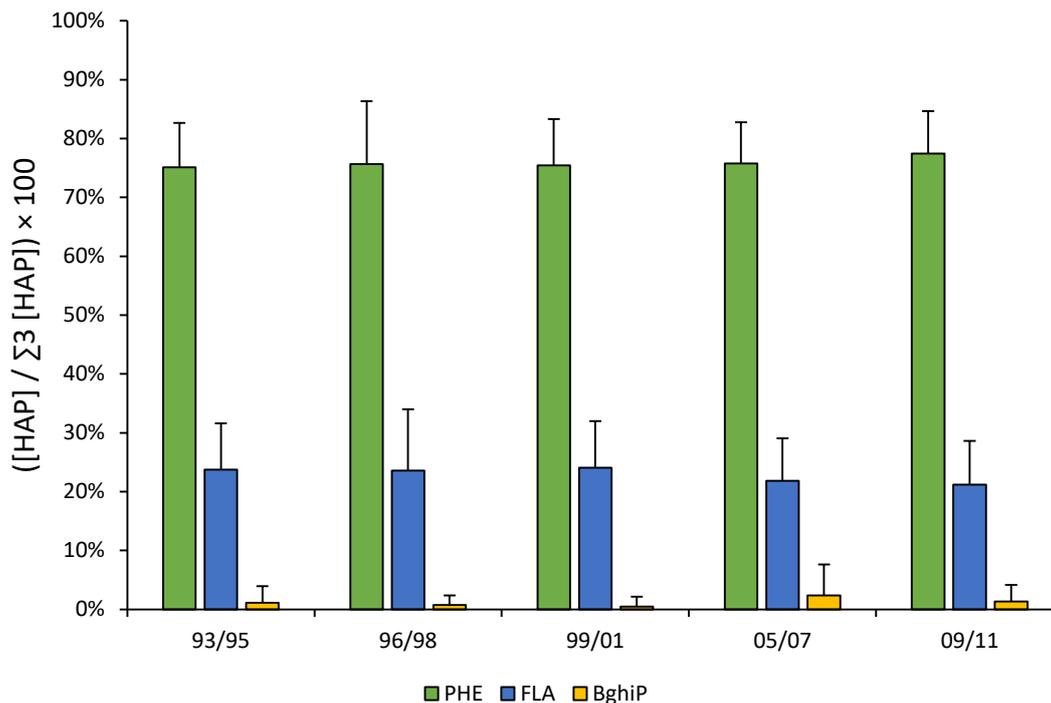


Figure III-6 : Composition en HAP pendant les cinq périodes (l'écart-type correspond à l'écart par rapport à la moyenne des sites d'étude)

L'abondance du PHE, représentant des HAP légers, dans les feuilles et les aiguilles, a été également observée dans la littérature (Amigo et al., 2011; Augusto et al., 2010; Hwang et al., 2003; Klánová et al., 2009; Lehndorff et Schwark, 2004; Piccardo et al., 2005; Ratola et al., 2011; Zhu et al., 2008).

En résumé, les sites d'étude reflètent en type de HAP, la pollution atmosphérique en HAP des sites de fond européens. Les sites d'étude du réseau RENECOFOR semblent donc être des sites de fond faiblement contaminés en HAP.

II. Concentrations des HAP

Les feuilles et les aiguilles des sites d'étude n'ont pas le même temps d'exposition à l'air (le temps entre la date de pousse et la date de prélèvement). Le prélèvement des échantillons au terrain par le personnel RENECOFOR ne s'effectuait pas aux mêmes dates pour tous les sites d'étude (cf. Tableau II-4). En considérant que la date de pousse est le premier avril, les concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude (Figure III-7, Annexe B), pour chaque période, ont été normalisées pour représenter la quantité de HAP piégés par les feuilles et les aiguilles pendant six mois selon l'Équation III-1 :

Équation III-1
$$\frac{\text{Concentration initiale (ng/g ps)}}{\text{Temps d'exposition (mois)}} \times 6 \text{ (mois)}$$

La somme des concentrations des quatorze HAP pour tous les sites d'étude et pour chaque période peut être consultée en annexes (Annexe D).

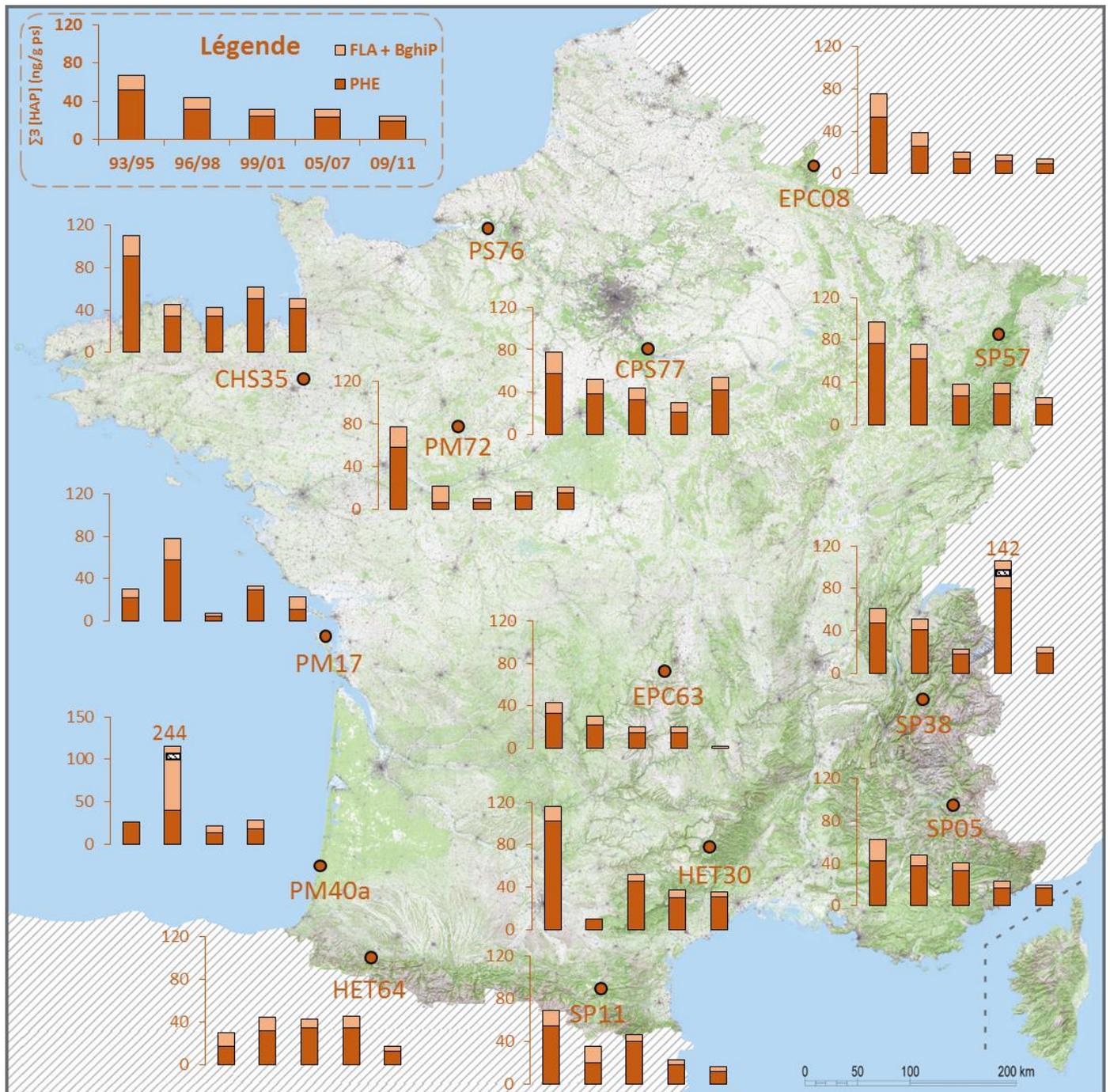


Figure III-7 : Concentrations des HAP (PHE et FLA + BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude pendant les cinq périodes. Les zones rayées aident à représenter les valeurs élevées

Certains sites d'étude, pour des périodes spécifiques, montrent des pics de concentrations suite à un éventuel événement ponctuel et local qui aurait pu induire une augmentation des concentrations des HAP dans la végétation. Pour une placette donnée, une valeur de concentration est jugée anormale si elle est élevée par rapport à la moyenne des concentrations des autres placettes (uniquement pendant la période 1993/1995) ou bien si elle est élevée par rapport à la concentration de la période qui la précède dans la même placette (pour les périodes 1996/1998, 1999/2001, 2005/2007 et 2009/2011) car une baisse de concentration des HAP est observée sur l'ensemble des placettes entre 1993 et 2011. Les placettes qui présentent des concentrations anormales sont les suivantes :

- La placette CHS35 présente trois pics de concentration de 110 ng/g ps, 62 ng/g ps et 51 ng/g ps pendant les périodes 1993/1995, 2005/2007 et 2009/2011 (contre 44 ± 2 ng/g ps en moyenne pendant les périodes 1996/1998 et 1999/2011).
- La placette CPS77 présente un pic de concentration de 54 ng/g ps pendant la période 2009/2011.
- La placette HET30 présente deux pics de concentration de 116 ng/g ps et de 52 ng/g ps dans les deux périodes 1993/1995 et 2005/2007 respectivement (contre 28 ± 15 ng/g ps en moyenne sur les autres périodes).
- La placette PM40a présente un pic de concentration de 244 ng/g ps en 1996/1998 (contre 25 ± 4 ng/g ps en moyenne sur les autres périodes).
- La placette PM17 est caractérisée par des fortes concentrations de 78 ng/g ps en 1996/1998 (contre 23 ± 12 ng/g ps en moyenne sur les autres périodes).
- Le site SP38 présente un pic de concentration de 142 ng/g ps pendant 2005/2007, contre 40 ± 19 ng/g ps en moyenne sur les autres périodes.

En plus des données de la placette PS76, ces valeurs de concentration anormales, seront exclues de l'interprétation du reste des résultats de ce chapitre.

Il est difficile de démontrer des relations de cause à effet entre les événements ponctuels responsables des pics de concentration cités ci-dessus. Cependant, plusieurs événements antérieurs au prélèvement des échantillons ont été repérés dans les archives :

- En juillet 1994, à 15 km au sud de la placette CHS35 (même direction des vents dominants), un incendie s'est déclaré à Domagné (35) dans le stock en plein air d'une usine de fabrication de cidre, où l'ensemble des palettes en bois et 6000 caisses de bouteilles en plastiques ont été détruites (<http://www.aria.developpement-durable.gouv.fr/>). Cet événement pourrait expliquer la valeur élevée (110 ng/g ps) de la concentration des HAP dans les feuilles pendant cette période dans la mesure où la combustion du plastique (Simoneit et al., 2005) et celle du bois (Murphy et al., 1984) génèrent des HAP. De plus, la placette CHS35 est sous l'influence du vent dominant (Annexe D) S et/ou S-O venant de Rennes (10 km ; ~207 000 habitants). Ceci pourrait expliquer les concentrations élevées des HAP pendant les deux autres périodes.
- La placette CPS77, la placette méditerranéenne HET30 et les deux placettes atlantiques PM17 et PM40a montrent des concentrations élevées du PHE et du FLA. La même tendance a été observée dans l'écorce de pins soumis à un feu de forêt (Choi, 2014). L'influence d'une combustion de biomasse sur la concentration atmosphérique des HAP et sur leur concentration dans la végétation est confirmée par les feux de forêt répertoriés dans :

- La Seine-et-Marne (77) (commune de Fontainebleau) en 2009 (<http://www.leparisien.fr/>),
 - Le Gard (30) (commune de Valleraugue) en 1994 et en 2007 (<http://www.promethee.com/>),
 - Les Landes (40) (Commune de Vielle-Saint-Girons) en 1996 (MTDA, 2010),
 - L'île d'Oléron dans les Charentes Maritimes (17) en 1996 et 1997 (<http://bdiff.ifn.fr/>).
- La concentration des HAP du site SP38 plus élevée en 2005 pourrait s'expliquer par l'influence du vent dominant S-O (Annexe D) venant de Grenoble (34 km ; ~155 000 habitants) sur cette période ce qui n'était pas le cas pour les autres périodes.

La concentration moyenne des HAP (Tableau III-1) varie de 59 ± 23 ng/g ps en 1993/1995 à 21 ± 7 ng/g ps en 2009/2011.

$\Sigma 3$ [HAP] (ng/g ps)	1993/1995	1996/1998	1999/2001	2005/2007	2009/2011
moyenne \pm écart-type	59 ± 23	41 ± 18	30 ± 13	29 ± 10	21 ± 7
Maximum	96 (SP57)	75 (SP57)	46 (SP11)	46 (HET64)	35 (HET30)
Minimum	26 (PM40a)	10 (HET30)	10 (PM72)	16 (PM72)	13 (PM72)

Tableau III-1 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude

Les concentrations moyennes des HAP des sites d'étude se trouvent dans la même gamme des concentrations mesurées dans des sites de fond européens (Tableau III-2). Les sites d'étude du réseau RENECOFOR sont donc des sites faiblement contaminés en HAP.

Essence forestière	$\Sigma 3$ [HAP] (ng/g ps)	Pays	Référence
			Cette étude
Sites d'étude du réseau RENECOFOR	59 ± 23	France	1993/1995
	41 ± 17		1996/1998
	31 ± 15		1999/2001
	31 ± 13		2005/2007
	27 ± 14		2009/2011
Épicéa commun	18	Suède	Brorström-Lundén et Löfgren. (1998) ^b
Pin blanc	50 ± 22	Russie	Lang et al. (2000) ^a
Pin noir	42	Italie	Piccardo et al. (2005) ^a
Pin maritime	17		
Pin maritime	14 ± 3	Portugal	Ratola et al. (2010)
Hêtre	$8 \pm 0,2$	Allemagne	Données ESB

Tableau III-2 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans des forêts des sites de fond européens (a : la concentration du BghiP n'a pas été mesurée ; b : le FLA est le HAP le plus abondant, suivi par le PHE)

II.1. Variabilité spatiale

Afin d'étudier la variabilité spatiale des concentrations des HAP entre les sites d'étude, l'influence de différents paramètres sur les concentrations des HAP sera examinée.

II.1.1. Type d'essence forestière

II.1.1.1. Différence entre les résineux

Quatre essences de résineux différentes (épicéa commun, pin maritime, pin sylvestre et sapin pectiné) ont été choisies pour l'étude.

Avant de comparer les concentrations des HAP des placettes de quatre essences forestières, les concentrations des HAP des placettes dominées par la même essence forestière seront comparées.

Les concentrations des HAP dans les aiguilles des placettes dominées par l'épicéa commun (EPC08 et EPC63) ne présentent pas de différence intraspécifique statistiquement significative (test de Student, $p \text{ value} > 0,05$, intervalle de confiance de 95%). Ce résultat est également obtenu pour les placettes dominées par le pin maritime (PM17, PM40a et PM72) et par le sapin pectiné (SP05, SP11, SP38 et SP57) (test d'ANOVA, $p \text{ value} > 0,05$, intervalle de confiance de 95%).

Les concentrations des HAP des dix placettes de résineux (EPC08, EPC63, PM17, PM40a, PM72, PS76, SP05, SP11, SP38 et SP57) ont été ensuite comparées et les résultats obtenus par le test d'ANOVA ($p \text{ value} > 0,05$) semble montrer qu'aucune différence interspécifique statistiquement significative n'existe. Pour rappel, les concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles et les aiguilles pour les treize sites d'étude, pendant chaque période, peuvent être consultées en annexes (Annexe B et Annexe D).

Contrairement aux résultats présentés ci-dessus, dans l'étude de Piccardo et al. (2005), la concentration des HAP dans les aiguilles de pin noir était plus importante que celle dans les aiguilles de pin maritime. La différence de quantité des HAP piégés entre les différentes espèces semble être plus faible ou non significative quand l'âge des aiguilles est plus petit. Il est possible qu'avec l'âge, certaines essences forestières soient saturées en polluants avant d'autres de sorte qu'elles ne puissent plus les piéger. En effet, ce phénomène a été mis en évidence lors de l'étude du piégeage du DDT par les aiguilles d'épicéa commun et de pin noir (Di Guardo et al., 2003). Les aiguilles du pin de deux ans ont piégé une plus grande quantité de DDT que les aiguilles d'épicéa parce qu'ils présentent un nombre plus élevé de canaux résinifères qui agissent comme un réservoir secondaire accumulant les polluants organiques.

II.1.1.2. Différence entre les résineux et les feuillus

Dans un premier temps, le test de Student a été appliqué aux concentrations des HAP des deux placettes dominées par le hêtre (HET30 et HET64) et son résultat ($p \text{ value} > 0,05$) semble montrer qu'aucune différence intraspécifique statistiquement significative n'existe.

Ensuite et dans le but de déterminer si les deux grands types d'essences forestières (résineux et feuillus) influencent la quantité des HAP piégés par la végétation, le test de Student a été appliqué aux concentrations des espèces de feuillus et aux concentrations des espèces de résineux pendant chaque période. Aucune différence statistiquement significative ne semble exister entre les moyennes de concentrations pendant les cinq périodes ($p\text{ value} > 0,05$).

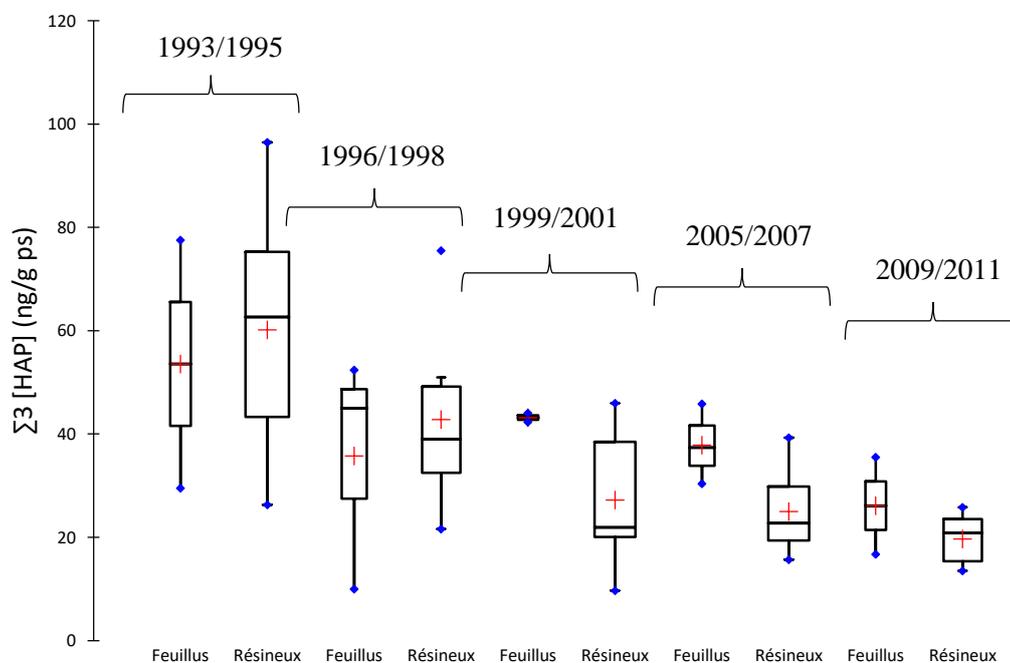


Figure III-8 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles (forêt de feuillus) et les aiguilles (forêt de résineux) pendant chaque période

Cette constatation n'est pas en accord avec ce qui a été observé dans certaines études de la littérature. Des différences d'accumulation des HAP entre les différentes essences forestières ont été observées et attribuées à la différence des paramètres physiologiques et morphologiques entre les espèces (Barber et al., 2004; Böhme et al., 1999; Howsam et al., 2000) et à la différence de quantité et de structure des lipides (Simonich et Hites, 1994a). Pour vérifier cette hypothèse, des mesures des teneurs de HAP dans des aiguilles et des feuilles d'arbres proches les uns des autres d'un même site forestier, et donc exposés à la même source de pollution atmosphérique en HAP, seraient nécessaires.

II.1.2. Influence des paramètres environnementaux

Dans le but de déterminer l'influence de la variation des paramètres environnementaux (population, altitude, longitude, latitude, précipitation et température) sur la quantité des HAP piégés par les feuilles et les aiguilles des sites d'étude, des Analyses en Composantes Principales (ACP) ont été réalisées.

Dans un premier temps, cinq ACP, correspondant aux cinq périodes, ont été réalisées, pour l'ensemble des sites d'étude afin d'étudier les relations entre la variation des concentrations des HAP et les différents paramètres environnementaux (Figure III-9 et Tableau III-3).

Variable	1993/1995 (n = 10)	1996/1998 (n = 11)	1999/2001 (n = 12)	2005/2007 (n = 12)	2009/2011 (n = 9)
Précipitation	-0,107	0,232	-0,434	-0,393	-0,432
Température	-0,417	0,450	0,181	0,388	-0,132
Population	0,546	0,476	0,324	-0,191	-0,036
Altitude	0,230	-0,322	0,227	-0,259	-0,036
Longitude	0,594	0,392	0,184	-0,345	-0,299
Latitude	0,568	0,326	-0,184	0,004	0,051

Tableau III-3 : Coefficient de corrélation de Pearson (niveau de confiance de 95%) entre la concentration des HAP et les différentes variables environnementales (n est le nombre de placettes pour lesquelles les données des concentrations sont disponibles pour réaliser les ACP)

Aucune corrélation statistiquement significative ne semble exister entre la concentration des HAP et les différents facteurs environnementaux pour toutes les périodes. L'influence de ces facteurs sur la concentration des HAP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude n'a donc pas pu être mise en évidence.

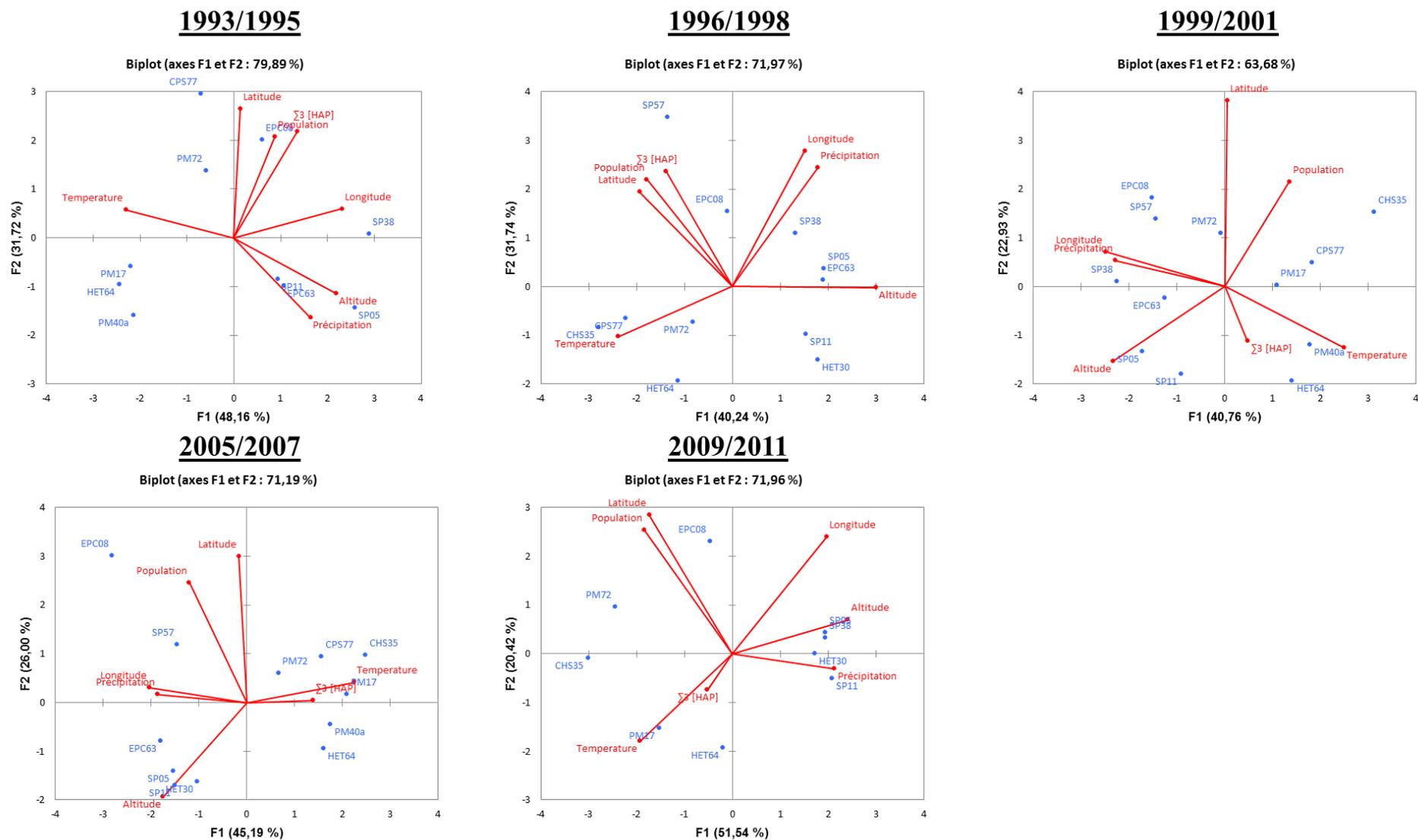


Figure III-9 : ACP montrant les relations entre la variation de concentration des HAP et les différents paramètres environnementaux

Afin de tester l'influence des différents paramètres environnementaux sur les placettes qui présentent des caractéristiques similaires (localisation géographique, altitude, précipitation, température et population), des ACP ont été réalisées en fixant une seule variable (un seul paramètre environnemental). Pour chaque variable fixée, un groupe d'observations (placettes) est formé de façon à ce que la variation de cette variable fixée entre les placettes de ce groupe ne présente pas une différence statistiquement significative pour un niveau de confiance de 95%.

Le test d'ANOVA, suivi par le test HSD de Tukey ont été appliqués pour grouper les placettes qui présentent des niveaux similaires de températures et de hauteurs de précipitations. Des groupes ont également été formés selon la position géographique (transect nord/sud ou est/ouest) et selon l'altitude (haute altitude, moyenne altitude et basse altitude) des placettes.

Enfin, pour chaque groupe de placettes, une relation entre la \sum_3 [HAP] et les variables environnementales (non fixées) est étudiée. Ceci est réalisé pour les cinq périodes d'étude.

Les ACP dont le nombre de placettes, dans un groupe donné, est inférieur à quatre ne sont pas réalisées. Un paramètre environnemental est considéré comme influençant la quantité des HAP piégés si la corrélation entre la variation de la concentration des HAP et celle du paramètre en question est significative, à un niveau de confiance de 95%, pour toutes les périodes étudiées.

Les températures utilisées ont été déterminées en moyennant les températures mensuelles entre la date de pousse et la date de prélèvement (Annexe D). Le cumul des hauteurs de précipitations (Annexe D) entre la date de pousse et la date de prélèvement a été calculé pour chaque site. Le paramètre « population », qui implique la proximité et la fréquence des sources d'émissions des HAP, peut influencer la concentration des HAP. Hwang et Wade (2008), Ratola et al. (2010b) et Van Drooge et al. (2014) montrent que la concentration des HAP dans les aiguilles diminue en s'éloignant de la ville et de la zone urbaine. Van Drooge et al. (2014) ont montré que la concentration des HAP dans les aiguilles de pin d'Alep peut diminuer jusqu'à 42% en s'éloignant de 5 km approximativement du centre de Barcelone (~1,6 millions d'habitants). Les sites d'étude sont des sites généralement non peuplés. En supposant que certaines sources peuvent influencer la concentration et les profils des HAP jusqu'à 40 km de la placette (par exemple la placette PS76) et pour être certain de prendre en compte toute la population, le nombre d'habitants a été calculé dans un rayon de 50 km de chaque placette, dans la direction du vent dominant.

D'après les ACP et les tableaux présentant les coefficients de corrélation de Pearson entre les différents paramètres et la concentration des HAP (Annexe B), aucun des paramètres environnementaux ne semble influencer la quantité des HAP piégés :

- Contrairement aux travaux de Simonich et Hites (1994) qui montrent qu'une diminution de la température favorise les dépôts de HAP sur les matrices lipophiles, la concentration des HAP dans les sites d'étude, ne semble pas être influencée par la température. Pour détecter une telle influence, des suivis saisonniers auraient été nécessaires pour un même site d'échantillonnage.

- L'influence de la précipitation sur la concentration des HAP pourrait dépendre de la répartition des HAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire, du type d'essence forestière et de l'âge des aiguilles (cf. Chapitre I, Paragraphe IV.3.4.1.2.). Ce facteur ne semble pas influencer la concentration des HAP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude. Ceci pourrait être dû au fait que les HAP les plus abondants (PHE et FLA), qui se trouvent préférentiellement en phase gazeuse, sont protégés des précipitations, car absorbés par les stomates ou adsorbés par la cuticule lipidique à la surface des feuilles.
- La concentration des HAP dans la végétation des sites d'étude semble être indépendante du paramètre « population ».
- La concentration des HAP ne semble pas dépendre de la latitude ou de la longitude. En effet, la résolution de l'échantillonnage à l'échelle nationale pourrait être insuffisante pour ce type d'étude.

L'indépendance de la concentration des HAP des sites d'étude du réseau RENECOFOR vis-à-vis de ces facteurs indique que la pollution atmosphérique présente n'est pas locale. Les sites d'étude du réseau RENECOFOR semblent donc être soumis à une pollution atmosphérique de fond correspondant à des HAP émis par des sources distantes.

En résumé, la faible variabilité spatiale et l'indépendance des concentrations des HAP dans les feuilles et les aiguilles avec les paramètres environnementaux permettent de considérer les sites d'étude du réseau RENECOFOR comme des sites de fond soumis à une pollution atmosphérique en HAP transférés sur de moyennes (50 km) à longues distances.

II.2. Variabilité temporelle

Une diminution importante (de 30% en moyenne) de la moyenne de la concentration des HAP entre 1993/1995 et 1996/1998 est observée (Figure III-10). Cette diminution se poursuit, plus lentement, sur les autres périodes (64% de diminution entre 1993/1995 et 2009/2011).

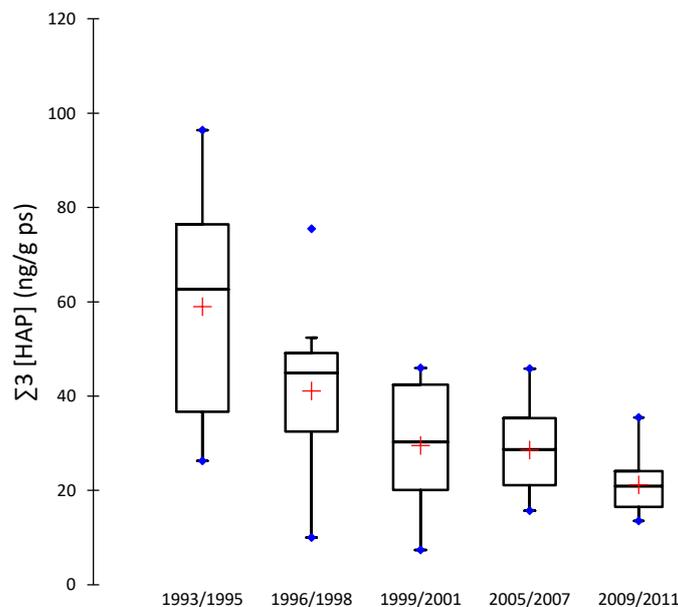


Figure III-10 : Évolution temporelle des concentrations des HAP dans la végétation

Une diminution des concentrations des HAP dans la végétation a été également observée dans d'autres pays comme la République tchèque (Holoubek et al., 2007), l'Allemagne (Schroter-Kermani et al., 2006) et l'Angleterre (Jones et al., 1992).

Les concentrations du PHE, FLA et BghiP analysés dans les échantillons de trèfles en milieu rural en Angleterre (Jones et al., 1992) permettent de tracer l'allure de la diminution de la concentration entre 1965 et 1989 (Figure III-11). La concentration de ces trois HAP dans les échantillons de trèfles contribue jusqu'à $78 \pm 14\%$ de la somme des concentrations des quatorze HAP (les seize HAP prioritaires (sans l'ACE, le DbahA et l'IP) et le coronène) analysés dans l'étude.

Les données de Jones et al. (1992) montrent qu'il existe une diminution continue de 70% de la concentration des HAP entre 1965 et 1989.

Les données des sites d'étude du réseau RENECOFOR permettent de tracer l'allure de la diminution des concentrations entre 1993 et 2011. La diminution de la concentration des HAP dans la végétation semble donc être en baisse continue depuis 1965.

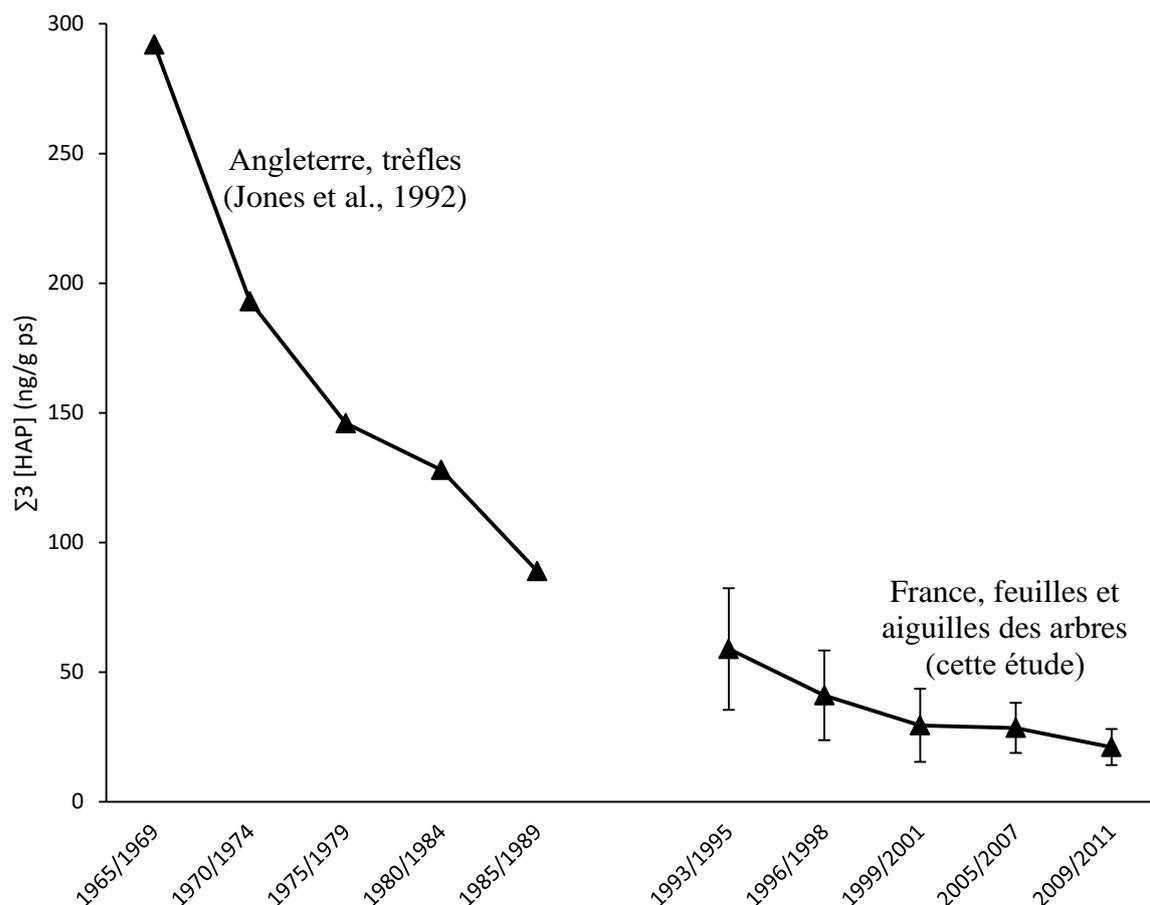


Figure III-11 : Concentration des HAP dans les échantillons de trèfles (Angleterre, Jones et al. (1992)) et les échantillons des feuilles et des aiguilles (France, sites d'étude du réseau RENECOFOR)

Pour une meilleure interprétation de la réduction de la concentration des HAP dans la végétation, les concentrations du FLA et du BghiP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude RENECOFOR seront comparées avec leurs quantités émises dans l'atmosphère en France, estimées par CITEPA (Figure III-12). Les émissions du PHE ne sont pas estimées.

Les émissions du FLA et du BghiP de 1991 à 2011 sont estimées à partir de leur proportion (56% et 5% pour FLA et BghiP, respectivement) par rapport aux émissions totales de huit HAP (FLA, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP) estimées par CITEPA.

Les émissions estimées du FLA et du BghiP s'élèvent à 109 tonnes en 1991 contre 44 tonnes en 2011, soit une baisse de 60% sur la période 1991-2011.

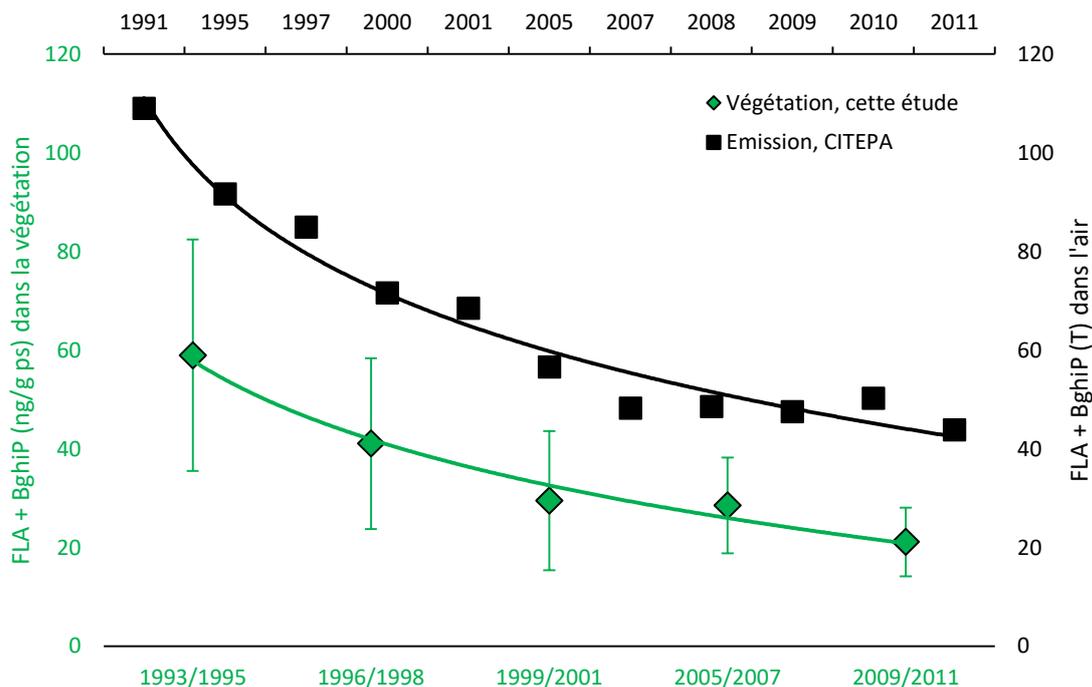


Figure III-12 : Concentration moyenne du FLA et du BghiP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude et leurs quantités émises dans l'atmosphère en France estimées par CITEPA

La diminution des émissions des HAP en France a induit une diminution de la concentration des HAP dans l'atmosphère. Ceci a été mis en évidence par des mesures effectuées en Ile-de-France qui montrent une baisse de la concentration atmosphérique du BaP entre 2000 et 2012 (diminution de 70% dans une zone de trafic et de 31% dans une zone urbaine de fond) (Rapport Airparif, 2013). La diminution des émissions des HAP a donc indirectement induit une diminution de la concentration des HAP dans la végétation des sites d'étude (p value < 0,05).

La réduction des émissions des HAP dans l'atmosphère, qui fait suite à un ensemble de lois environnementales internationales, a été également observée en Angleterre (Meijer et al., 2008), en Italie (Valerio et al., 2011), en République tchèque (Holoubek et al., 2007) et même en Arctique (Hung et al., 2005). Cette réduction est due à plusieurs raisons, dont :

- L'utilisation des pots d'échappement catalytiques pour les véhicules à essence dans les années 70 et leur obligation à partir de 1993 en Europe (Cooper, 1983; Flonneau, 2016; Valerio et al., 2011).
- L'amélioration des conditions de combustion du bois et du charbon dans les systèmes de chauffage locaux (introduction d'équipements plus performants (meilleurs rendements énergétiques), utilisation du combustible de meilleure qualité, entretien plus régulier des appareils de chauffage au bois (<http://www.ademe.fr/>)).
- L'amélioration des rendements de combustion des moteurs thermiques de véhicules (Cabal et Gatigno, 2005).

En résumé, la réduction des émissions de HAP en France a induit une diminution de leur concentration dans l'atmosphère et dans la végétation. La végétation semble donc représenter un indicateur pertinent et un outil fiable pour le suivi de l'évolution de la qualité de l'air.

III. Masse des HAP dans la végétation

III.1. Masse des HAP dans les sites d'étude

Une comparaison entre la quantité des HAP piégés par la végétation et la quantité émise estimée dans l'atmosphère permet d'évaluer leur efficacité à piéger les HAP atmosphériques. En effet, ce calcul permet d'estimer la quantité des HAP atmosphériques interceptés par unité de surface de forêt.

Pour ce faire, la masse des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) piégés par hectare de forêt (M_{3HAP}) (Figure III-13) est calculée pour chaque placette et pendant chaque période selon l'Équation III-2 :

Équation III-2
$$M_{3HAP(ij)} = C_{ij}B_{ij}$$

- Où :
- M_{3HAP} est la masse des trois HAP piégés (mg/ha).
 - C est la concentration des trois HAP dans les feuilles et les aiguilles (mg/g ps).
 - B est la quantité de biomasse par surface de sol (g/ha) (Annexe A).
 - i est la placette.
 - j est la période.

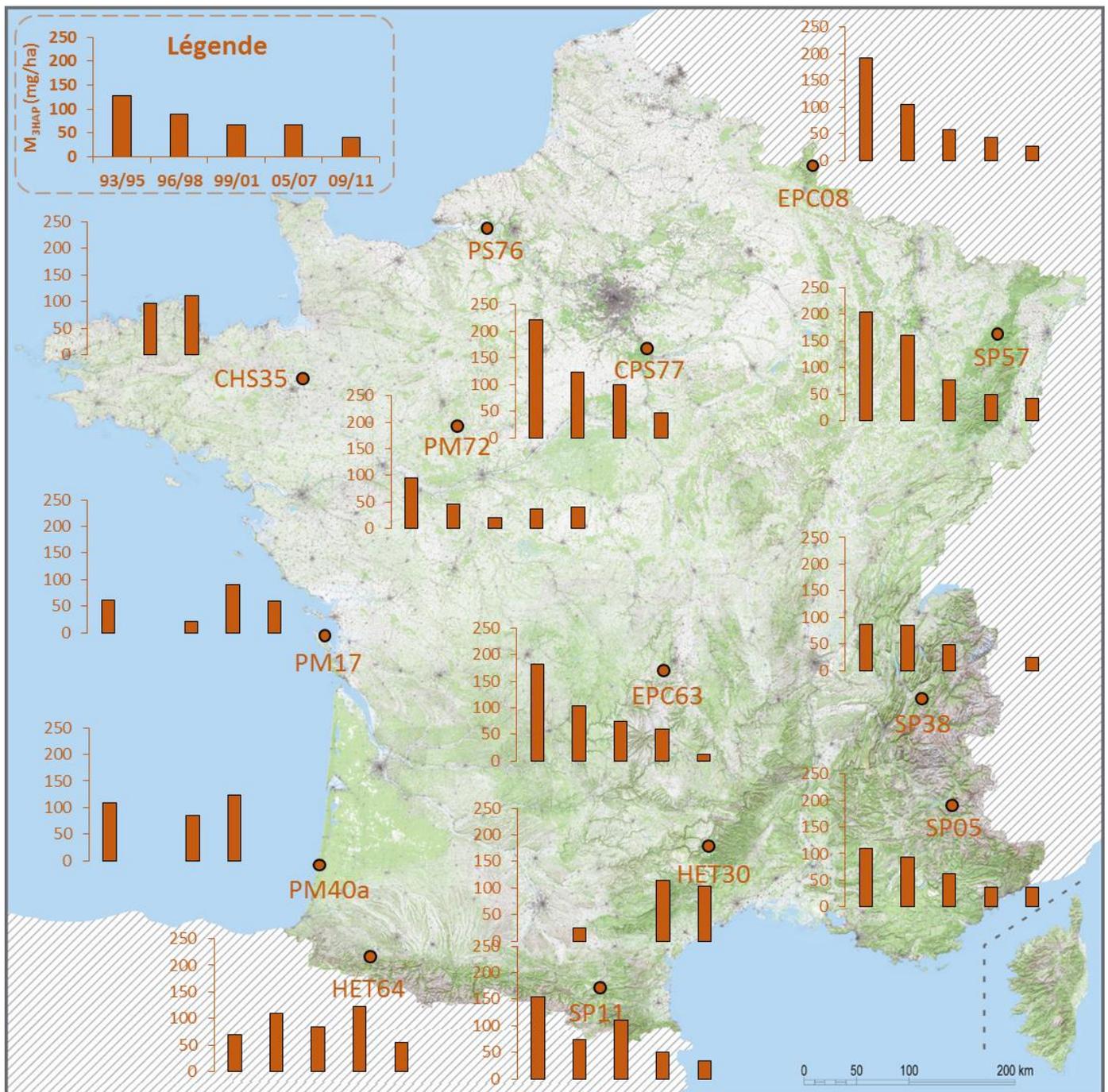


Figure III-13 : Masse des HAP (PHE, FLA et BghiP) piégés par hectare de la placette pendant les cinq périodes

III.2. Masse des HAP dans la forêt française

Simonich et Hites (1994) ont estimé que $1,7 \cdot 10^3$ t/an des HAP émis dans l'atmosphère a été capté par la forêt du nord-est des États-Unis. Cependant, en échantillonnant plus largement et en séparant les zones urbaines des zones semi-urbaines et des zones rurales, cette valeur a été corrigée (Wagrowski et Hites, 1996) et a été diminuée à 75 t/an pour les forêts des zones rurales. Il est donc impératif de délimiter la surface forestière en zone urbaine, rurale et de fond.

La forêt française couvrait 16,5 millions d'hectares, soit 30% du territoire, en 2012 (Rapport IGN, 2012). Un cinquième de cette surface (3,3 millions d'hectares) est sous influence urbaine c'est-à-dire, située dans une unité ou une commune urbaine de plus de 50 000 habitants ou bien à moins de 10,5 km (zone d'extension) de cette unité urbaine. Pour Paris, la zone d'extension s'étend jusqu'à 50 km du fait de sa densité de population élevée (IFN, 2006). Pour pouvoir calculer la masse des HAP dans la forêt française, trois hypothèses doivent être émises :

- La concentration des HAP dans l'air des sites d'étude est représentative de celle des sites de fond français.
- La surface forestière qui n'est pas sous influence urbaine réagit comme un site de fond.
- Les feuilles et les aiguilles du reste des peuplements forestiers qui ne sont pas soumises à l'influence urbaine captent des HAP en quantité égale à ceux de cette étude.

La quantité des HAP piégés par la végétation arborée de la forêt française qui n'est pas soumise à l'influence urbaine (Figure III-14) est donc estimée avec l'Équation III-3 :

Équation III-3
$$\overline{Q_{3HAP(j)}} = \frac{1}{T} \times \overline{M_{3HAP(j)}} \times SF_j$$

Où : $\overline{Q_{3HAP}}$ est la quantité moyenne des HAP piégés par la forêt (t/an).

T est la durée de vie de la feuille ou de l'aiguille. Les concentrations des HAP ont été déterminées dans des feuilles et des aiguilles de six mois, T vaut 0,5 an.

$\overline{M_{3HAP}}$ est la masse moyenne des HAP (mg/ha) calculée sur l'ensemble des placettes hors valeurs liées à des événements locaux et ponctuels.

La surface forestière SF de toute la forêt française qui n'est pas soumise à l'influence urbaine était de 12,6 millions d'hectares en 2012. Pour les périodes précédentes, un taux de boisement (augmentation de la surface forestière) de 0,6% par an (Rapport IGN, 2012) est considéré.

j est la période.

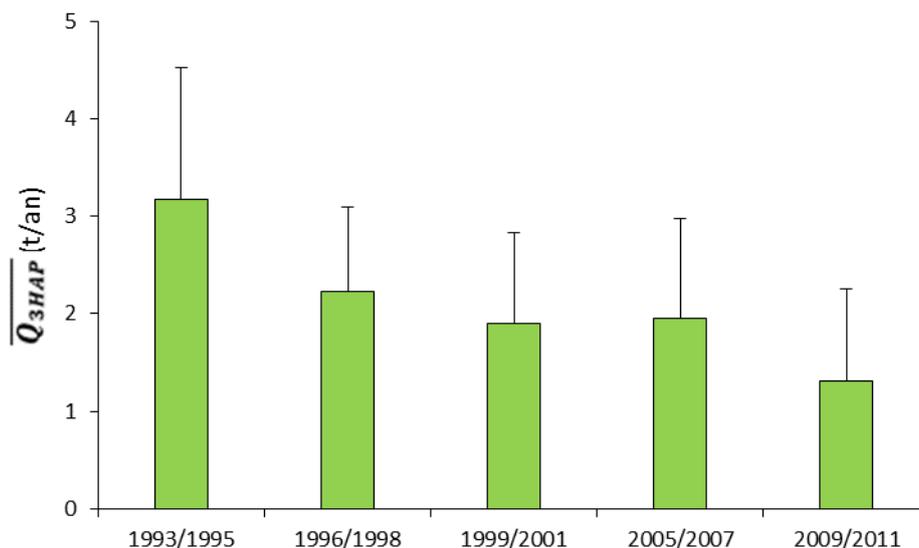


Figure III-14 : Quantité estimée des HAP (PHE, FLA et BghiP) piégés par la forêt française qui n'est pas soumise à l'influence urbaine

La masse des HAP piégés par la végétation des forêts françaises qui n'est pas soumise à l'influence urbaine varie entre $3,2 \pm 1,3$ (t/an) en 1993 et $1,3 \pm 0,9$ (t/ha) en 2011.

Pour étudier l'efficacité du piégeage des HAP atmosphériques par la végétation, un rapport E sera calculé en comparant la quantité du FLA piégé par la forêt, qui n'est pas soumise à l'influence urbaine, à la quantité du FLA émis en France, estimée par CITEPA, selon l'Équation III-4 :

Équation III-4
$$E\% = \frac{Q_{FLA \text{ piégé}}}{Q_{FLA \text{ émis}}} \times 100$$

La valeur qui en résulte et les données des profils des HAP dans la végétation seront utilisées pour déterminer la quantité des quatorze HAP analysés piégés par la végétation par rapport à celle émise dans l'atmosphère.

Deux rapports seront calculés pour le FLA : E_{\min} et E_{\max} correspondant, respectivement, au rapport entre la quantité minimale et la quantité maximale du FLA piégé par la végétation par rapport à celle émise estimée en France. Les données de la période 2009/2011 seront utilisées.

CITEPA a estimé que 42 ± 2 tonnes de FLA ont été émises en France pendant la période 2009/2011. La quantité minimale et la quantité maximale du FLA piégé par la végétation de la forêt française, qui n'est pas soumise à l'influence urbaine pendant la même période sont, respectivement, de 0,13 tonne et de 0,33 tonne. La forêt française, qui n'est pas soumise à l'influence urbaine, a pu donc piéger entre 0,31% et 0,78% de FLA.

Pendant la même période, la concentration du FLA contribuait, en moyenne, jusqu'à $15 \pm 4\%$ de la somme des concentrations des quatorze HAP analysés. La forêt française, qui n'est pas soumise à l'influence urbaine, semble donc piéger entre $2,1 \pm 0,08\%$ et $5,2 \pm 0,21\%$ de la quantité des quatorze HAP émis dans l'atmosphère.

Il est difficile de comparer les résultats entre études parce que l'efficacité du piégeage des HAP atmosphériques par la végétation dépend de la concentration des HAP dans l'atmosphère et dans la végétation (donc de la distance de la végétation aux sources des HAP) et de la surface forestière.

Cependant, l'intervalle calculé dans cette étude ($2,1 \pm 0,08\%$ – $5,2 \pm 0,21\%$) appartient à l'intervalle des rapports calculés par d'autres auteurs (Tian et al., 2008; Wagrowski et Hites, 1996) dans les sites forestiers de leur région (Tableau III-4).

Pays	Forêt	Nombre de HAP	SF (ha)	Q _{HAP piégés} (t/an)	E%	Référence
États-Unis	Feuillus	17	22.10 ⁶	52 ± 27	1,3 ± 0,7	Wagrowski et Hites (1996)
	Résineux		120.10 ⁶	23 ± 13	0,6 ± 0,3	
	Total				2 ± 1	
Chine	Feuillus	15	5737.10 ²	0,3 ± 0,2	0,9 ± 0,6	Tian et al. (2008)
	Résineux		745.10 ³	1,4 ± 0,8	4,0 ± 2,2	
	Mixtes		1631.10 ²	3,7 ± 0,9	0,6 ± 0,2	
	Total				5,5 ± 3	

Tableau III-4 : Quantité des HAP piégés par la végétation arborée de différentes études

IV. Conclusion

Les sites d'étude du réseau RENECOFOR représentent une pollution atmosphérique de fond, transportée sur de moyennes à longues distances et qui n'est pas influencée par les différents paramètres environnementaux (altitude, longitude, latitude, population et facteurs météorologiques).

Le PHE est le HAP le plus abondant dans la végétation des sites d'étude et dans l'atmosphère des sites de fond européens et français (il compte pour plus de 50% de la $\Sigma 14$ [HAP]). Seule la placette PS76 présente une exception : le PYR était le HAP le plus abondant pendant toutes les périodes. Cette placette est soumise à des sources particulières de HAP (port du Havre et raffineries de pétrole), influençant probablement la composition en HAP dans l'atmosphère de la placette et dans les aiguilles.

La concentration moyenne de la $\Sigma 3$ [HAP] dans la végétation des sites d'étude du réseau RENECOFOR varie de 59 ± 23 ng/g ps en 1993/1995 à 21 ± 7 ng/g ps en 2009/2011. Certains sites présentent cependant des concentrations des HAP anormalement élevées, pendant des périodes spécifiques, pouvant avoir été provoquées par certains événements ponctuels émetteurs de HAP qui ont été trouvés dans les archives (feu de forêt, apport depuis un site urbain, etc.).

La baisse de la concentration des HAP dans la végétation est induite par une baisse de la concentration des HAP dans l'atmosphère. Cette baisse de concentration est en cohérence avec la baisse des quantités des HAP émis par différentes sources sur le territoire métropolitain français. La végétation arborée des sites d'étude du réseau RENECOFOR semble être un bon outil pour la reconstruction des informations de la qualité de l'air, montrant ainsi son utilité dans la rétro-observation environnementale. Grâce aux concentrations des HAP quantifiées dans des échantillons de trèfles en Angleterre de 1965 jusqu'à 1989 (Jones et al., 1992), une diminution des concentrations des HAP dans la végétation depuis le milieu du XX^{ème} siècle a pu être mise en évidence. Ceci traduit l'effet de la réglementation visant à limiter l'émission des HAP dans l'atmosphère.

Le calcul de la masse des HAP piégés par la végétation sur l'ensemble du territoire français doit être fait avec précaution. La séparation de la surface forestière en terrain industriel, urbain, rural, et site de fond est nécessaire.

La masse des HAP piégés par la végétation des forêts françaises, qui n'est pas soumise à l'influence urbaine, varie entre $3,2 \pm 1,3$ (t/an) en 1993 et $1,3 \pm 0,9$ (t/ha) en 2011.

Il a été estimé que la forêt française, qui n'est pas soumise à l'influence urbaine, présente une capacité à piéger entre $2,1 \pm 0,08\%$ et $5,2 \pm 0,21\%$ des quatorze HAP émis sur l'ensemble du territoire français.

Pour une estimation plus précise de l'efficacité du piégeage des HAP atmosphériques par la totalité de la surface forestière, il sera nécessaire d'analyser des aiguilles et des feuilles localisées à proximité des sources de HAP (sites industriels et urbains).

Chapitre IV - Contamination en HAP dans les horizons organiques et organo-minéraux

Introduction

Les sols forestiers sont soupçonnés d'agir comme des puits importants des HAP atmosphériques d'après la littérature (cf. Chapitre I, Paragraphe VI.2).

Dans ce chapitre, la variabilité spatio-temporelle des profils et des concentrations des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les horizons organiques (OL, OF et OH) et les horizons organo-minéraux (0-10 cm, 10-20 cm et 20-40 cm) sera étudiée. Ainsi, le facteur principal influençant le piégeage des HAP par ces horizons sera déterminé et la variabilité temporelle, entre C1 et C2, de la concentration des trois HAP possédant des propriétés physico-chimiques différentes sera discutée.

L'enrichissement des HAP et leur transfert vertical entre les différents horizons seront étudiés et reliés aux propriétés physico-chimiques de ces polluants et aux caractéristiques des sols. Ainsi, le rôle des sols forestiers dans la rétention des HAP atmosphériques sera déterminé.

I. Horizons organiques

I.1. Avant-propos

Pour rappel, la nature des échantillons des couches organiques diffère entre C1 et C2. Les échantillons de C1 intègrent les horizons OL et OF (nommés OLF) et OH (nommés OLFH) alors que les échantillons de C2 ont tous été prélevés sous forme de trois couches séparées : OL, OF et OH.

Pour pouvoir comparer les concentrations et les profils des HAP de C1 avec ceux de C2, la concentration moyenne pondérée par les masses des couches par unité de surface (Annexe B) sera calculée selon l'Équation IV-1 :

Équation IV-1

$$C_{OLF(H)} = \frac{M_{OL}C_{OL} + M_{OF}C_{OF} + (M_{OH}C_{OH})}{M_{OL} + M_{OF} + (M_{OH})}$$

Où : $C_{OLF(H)}$ est la concentration moyenne pondérée de HAP (ng/g ps) de trois couches OL, OF et OH. La concentration C_{OLF} concerne les placettes pour lesquelles la couche OH était absente.

M_{OL} , M_{OF} et M_{OH} sont les masses des couches OL, OF et OH par unité de surface (t/ha), respectivement.

C_{OL} , C_{OF} et C_{OH} sont les concentrations de HAP (ng/g ps) dans les couches OL, OF et OH, respectivement.

Pour C2, les échantillons de la placette CHS35 ont été perdus lors de l'extraction des HAP et les échantillons de la placette SP11 n'ont pas été prélevés.

I.2. Profils des HAP

Comme il a été indiqué dans le paragraphe I.1 du Chapitre III, seuls les résultats des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) seront discutés. La somme des concentrations de ces trois HAP ($\sum 3$ [HAP]) représente de 34% à 93% ($55 \pm 18\%$ en moyenne) et de 35% à 67% ($48 \pm 13\%$ en moyenne) de la somme des concentrations des quatorze HAP dans les couches organiques pendant C1 et C2, respectivement.

Les placettes d'OLF ne présentent pas de variation significative, ni spatiale (ANOVA, p value > 0,05 pour les trois HAP), ni temporelle (test de Student, p value > 0,05 pour les trois HAP) des profils des HAP : le PHE est le HAP le plus abondant ($69 \pm 16\%$ et $67 \pm 11\%$ en moyenne pendant C1 et C2, respectivement) (Figure IV-1).

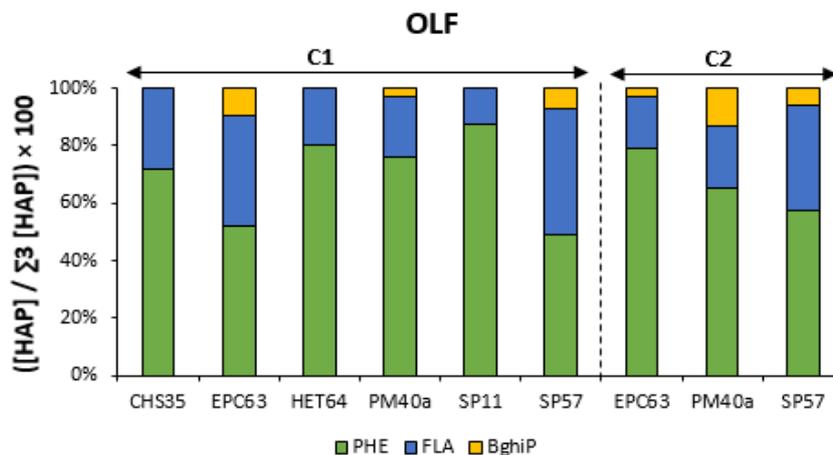


Figure IV-1 : Composition en HAP dans la couche OLF des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

De même, les placettes d'OLFH ne présentent pas de variation significative, ni spatiale (ANOVA, p value > 0,05 pour les trois HAP), ni temporelle (test de Student, p value > 0,05) des profils des HAP. Le PHE est le HAP le plus abondant ($62 \pm 15\%$ et $62 \pm 6\%$ en moyenne pendant C1 et C2, respectivement) (Figure IV-2).

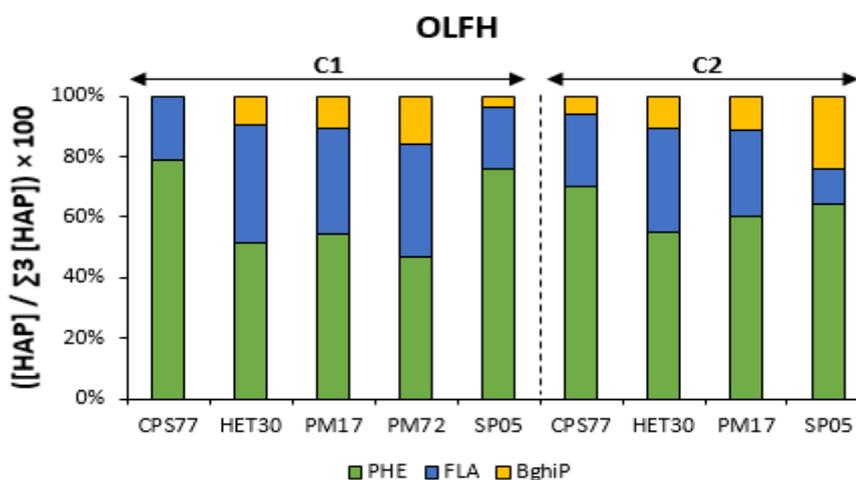


Figure IV-2 : Composition en HAP dans la couche OLFH des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

Seules les placettes EPC08, PS76 et SP38 (OLFH) présentent des profils différents des HAP des autres placettes (Figure IV-3) : le FLA est le HAP le plus abondant sur les placettes EPC08 (C1 et C2), PS76 (C1) et SP38 (C1) ($57 \pm 4\%$ en moyenne). Pendant C2, les trois HAP co-dominent dans les couches organiques de la placette PS76 et le BghiP présente une proportion élevée (51%) sur la placette SP38.

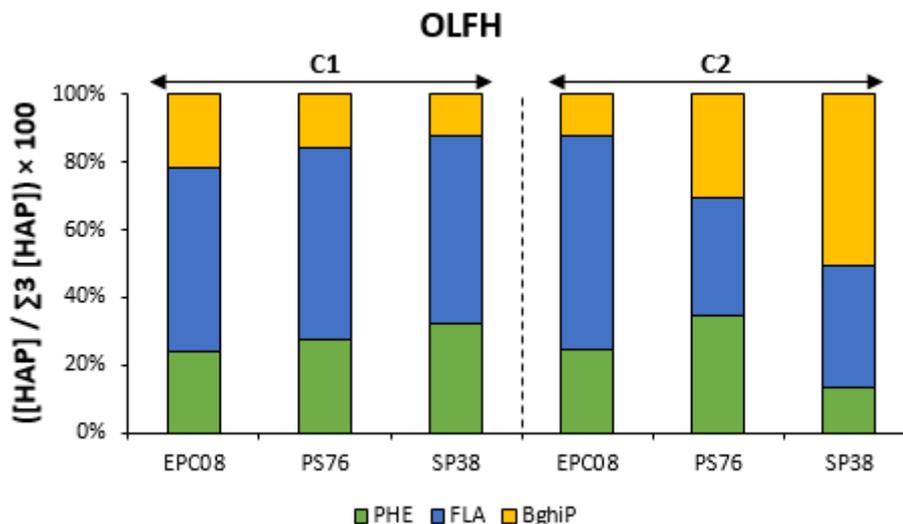


Figure IV-3 : Composition en HAP dans la couche OLFH des placettes EPC08, PS76 et SP38 pendant les campagnes C1 et C2

I.3. Concentration des HAP

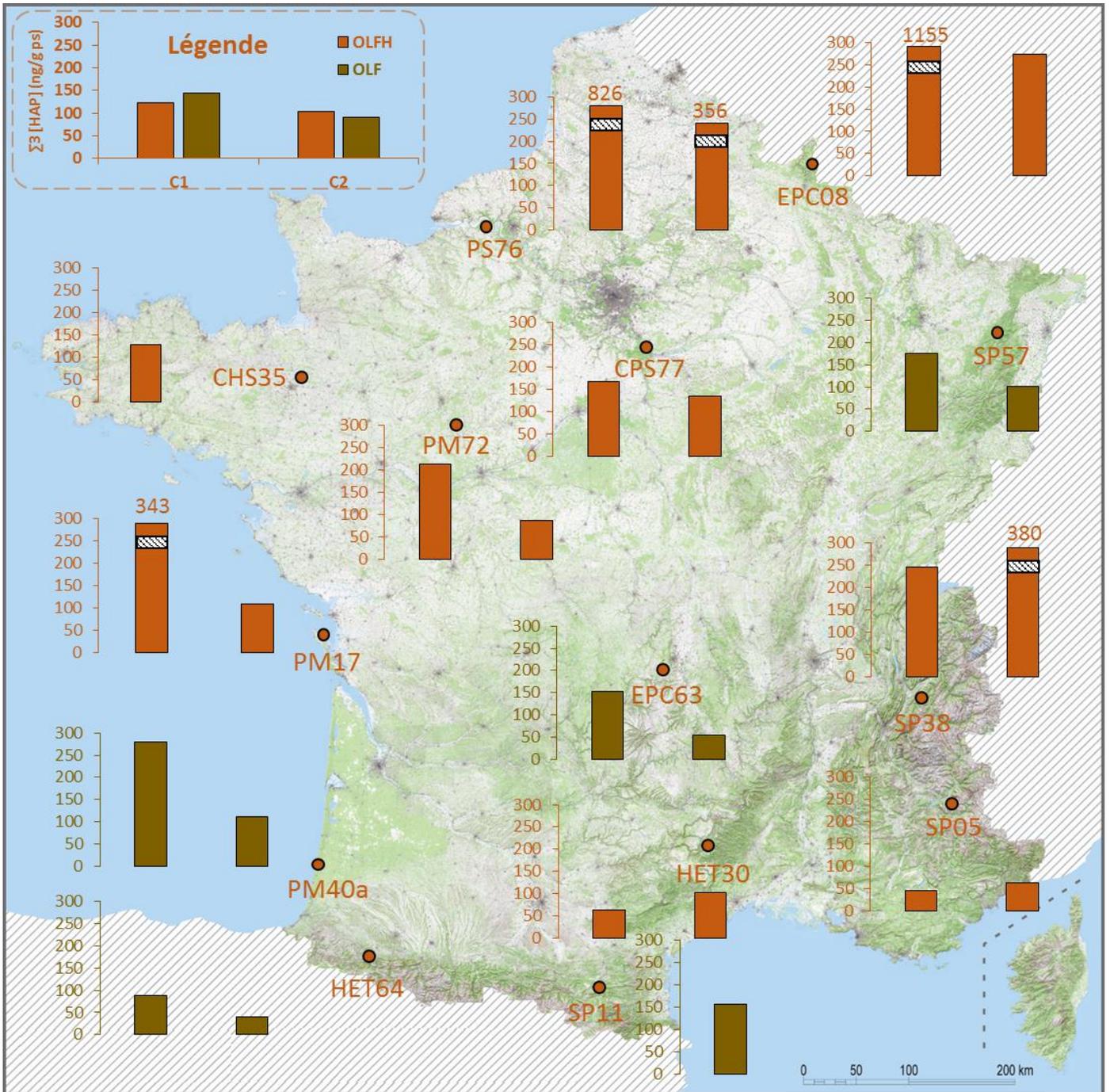


Figure IV-4 : Concentration des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) ($\Sigma 3$ [HAP]) dans les couches organiques pendant les campagnes C1 et C2. Pendant C2, les concentrations des deux placettes PM72 et HET64 représentent celles d'OLH et OL, respectivement. Les zones rayées aident à représenter les valeurs élevées

Les placettes EPC08, PS76 et SP38, présentent une composition différente en HAP et des concentrations plus élevées (Tableau IV-1).

$\Sigma 3$ [HAP] (ng/g ps)	C1	C2
EPC08	1155	273
PS76	826	356
SP38	247	380

Tableau IV-1 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques (OLFH) des sites EPC08, PS76 et SP38 pendant les campagnes C1 et C2

La placette PS76 est à proximité du port du Havre et de deux raffineries de pétrole (cf. Chapitre III. Paragraphe I). Ceci pourrait expliquer la composition et les concentrations particulières de HAP dans les couches organiques de cette placette.

D'après les archives, aucun événement particulier n'est à l'origine des concentrations élevées de HAP sur la placette EPC08 et de l'abondance du FLA par rapport aux autres placettes. Cette placette est toutefois située au nord de la France (Ardennes). Un transfert transfrontalier de HAP pourrait donc être responsable de la concentration élevée des HAP dans les couches organiques de cette placette. Il est possible que des épisodes de pollution se produisent dans les pays voisins (Belgique ou Allemagne), induisant ainsi un panache de pollution qui peut traverser le territoire métropolitain.

En effet, l'Allemagne et la Belgique ont contribué, respectivement, jusqu'à 14,4% et 4,8% en 1990 et 16,1% et 4,2% en 2011 de l'émission européenne totale de HAP contre 1,6% et 1,7% pour la France en 1990 et en 2011, respectivement (European Environment Agency technical report, 2013).

Concernant la placette SP38, des vents en provenance de Grenoble et contenant des apports atmosphériques élevés de HAP sont probablement à l'origine de la concentration des HAP élevée dans les aiguilles pendant la période 2005/2007 (cf. Chapitre III. Paragraphe II). Il est donc possible que cette placette soit soumise périodiquement à des apports élevés de HAP atmosphériques induisant une concentration différente des HAP dans les couches organiques de celles des autres sites d'étude.

Les deux placettes PM17 et PM40a, pendant la première campagne, présentent des concentrations de HAP dans les couches organiques (343 ng/g ps et 280 ng/g ps, respectivement) plus élevées que celles des autres placettes, malgré une composition en HAP similaire et une dominance du PHE. Ces placettes présentent un historique de feux de forêt fréquents (cf. Chapitre III. Paragraphe II) qui pourrait avoir influencé la concentration des HAP dans les couches organiques à des périodes spécifiques.

Le Tableau IV-2 montre les concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) pendant les deux campagnes C1 et C2 (les pics des concentrations des placettes EPC08, PS76 et SP38 sont exclus). Aucune variabilité temporelle des moyennes de concentrations des HAP (Tableau IV-2) entre C1 et C2 ne semble exister (test de Student, p value > 0,05). Cependant, la valeur maximale de la concentration des HAP est plus élevée en C1 que celle en C2. Pour rappel, une diminution des émissions des HAP atmosphériques a été observée sur l'ensemble du territoire français entre 1993 et 2011 (données CITEPA).

Campagne	$\Sigma 3$ [HAP] (ng/g ps)	OLFH	OLF
C1	Moyenne \pm écart type	123 \pm 70	144 \pm 38
	Maximum	214 (PM72)	175 (SP57)
	Minimum	46 (SP05)	88 (HET64)
C2	Moyenne \pm écart type	104 \pm 30	89 \pm 30
	Maximum	135 (CPS77)	101 (PM40a)
	Minimum	63 (SP05)	55 (EPC63)

Tableau IV-2 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

Plusieurs études européennes ont été menées pour étudier les concentrations de HAP dans les couches organiques des sols forestiers (Guggenberger et al., 1996; Krauss et al., 2000; Pichler et al., 1996; Weiss, 1998). Cependant, les concentrations de HAP dans les couches organiques de ces études ne peuvent pas être comparées avec celles des sites d'étude du réseau RENECOFOR. Les sites forestiers européens étudiés sont soumis à l'influence d'apports en HAP très élevés et présentent des compositions différentes en HAP de celles des sites de fond.

En résumé, les profils des HAP dans les couches organiques des sites de fond sont dominés par le PHE. Des épisodes de pollution transfrontalière pourraient engendrer des concentrations élevées des HAP dans les couches organiques de certains sites forestiers. Aucune variabilité temporelle des moyennes de concentrations des HAP dans les couches organiques entre C1 et C2 ne semble exister.

I.3.1. Influence du type d'humus

La Figure IV-5 présente les concentrations des HAP, moyennées sur les deux campagnes, par type d'humus : mor (PM17 et PM72), moder (CHS35, CPS77 et HET30) et mull (EPC63, HET64, SP11 et SP05). Les données des placettes EPC08, PS76 et SP38 sont exclues.

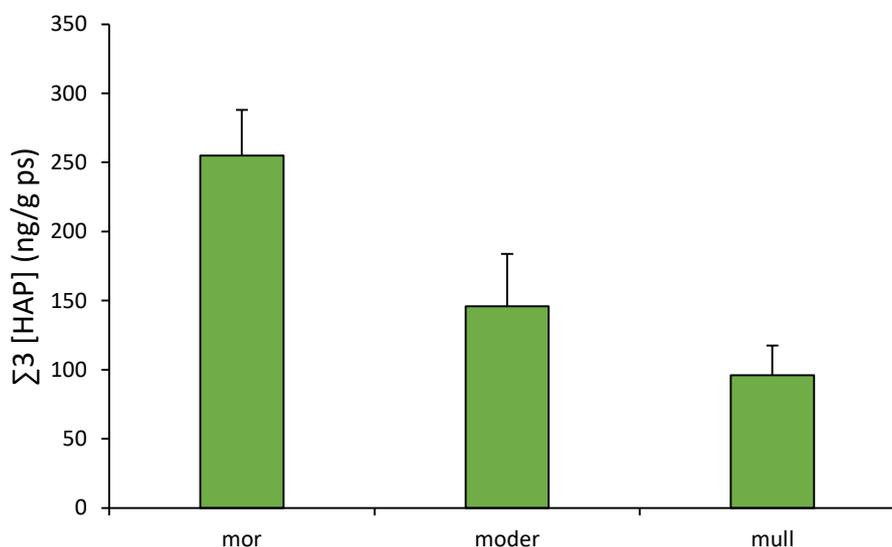


Figure IV-5 : Concentration des HAP dans les trois types d'humus des sites d'étude

Les humus du type mor présentent la concentration des HAP la plus élevée, suivis par le type moder puis le type mull.

La vitesse de dégradation de la matière organique de la litière est plus grande que la vitesse de dégradation des HAP. La même quantité de HAP reste donc présente pour une quantité de matière organique qui devient plus faible avec le temps à cause de la dégradation. De Nicola et al. (2014) ont étudié la quantité des HAP lors de la dégradation de la litière des feuilles de chêne vert, prélevée sur un site de fond. 246 jours après le début des mesures, ils ont constaté que la litière a perdu 50% de sa masse initiale et que la concentration des HAP a augmenté jusqu'à 304% de sa valeur initiale.

L'humus de type mor, caractérisé par une couche OH épaisse, présente la vitesse de dégradation de la matière organique la plus faible, il est donc attendu à ce qu'il présente la concentration des HAP la plus faible, or, ce n'est pas le cas. La dégradation lente de l'humus de type mor, favorise l'accumulation de la matière organique et donc le piégeage des HAP. L'accumulation des HAP dans l'humus de type mor est donc plus importante que celle de l'humus de type moder et de type mull.

Le type d'humus (et donc la teneur en matière organique) est un facteur déterminant la concentration des HAP dans les humus forestiers.

La comparaison de concentrations des HAP dans la couche OH entre les forêts de feuillus et les forêts de résineux ne montre aucune différence statistique (test de Student, p value > 0,05) (Figure IV-6). La concentration des HAP dans les couches organiques ne semble donc pas dépendre du type d'essence forestière. Bien qu'une relation existe entre le type d'essence forestière et le type d'humus, ce dernier dépend aussi du climat, de la température, de l'humidité, de la luminosité, de l'altitude, du taux de nitrification et de la strate herbacée (Arpin

et al., 1986; Michalet et al., 2001). La variation de la concentration des HAP avec le type d'humus masque donc toute variation liée au type d'essence forestière.

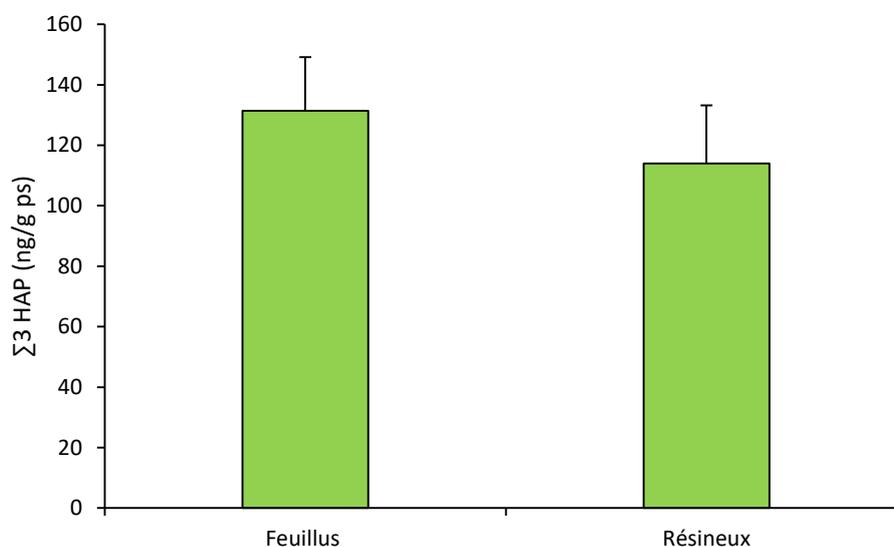


Figure IV-6 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans la couche OH des forêts de résineux et de feuillus

En résumé, la teneur de la matière organique dans les humus des sols forestiers semble être un facteur déterminant la concentration des HAP.

I.3.2. Distribution verticale des HAP

Le phénomène de distribution verticale des HAP est une sorte de « fractionnement » qui affecte la composition en HAP entre les horizons dans la mesure où ils ne se comportent pas de la même manière dans les couches organiques des sols (Moeckel et al., 2008).

Le prélèvement séparé des couches OL, OF et OH pendant la campagne C2 sur six placettes - appartenant aux différents types d'humus - mull (EPC63 et SP38), moder (EPC08) et mor (PM17, PM72 et PS76) - permet d'étudier la composition en HAP dans ces trois couches (Figure IV-7) et mieux comprendre leur comportement lors de la dégradation de la matière organique de la litière.

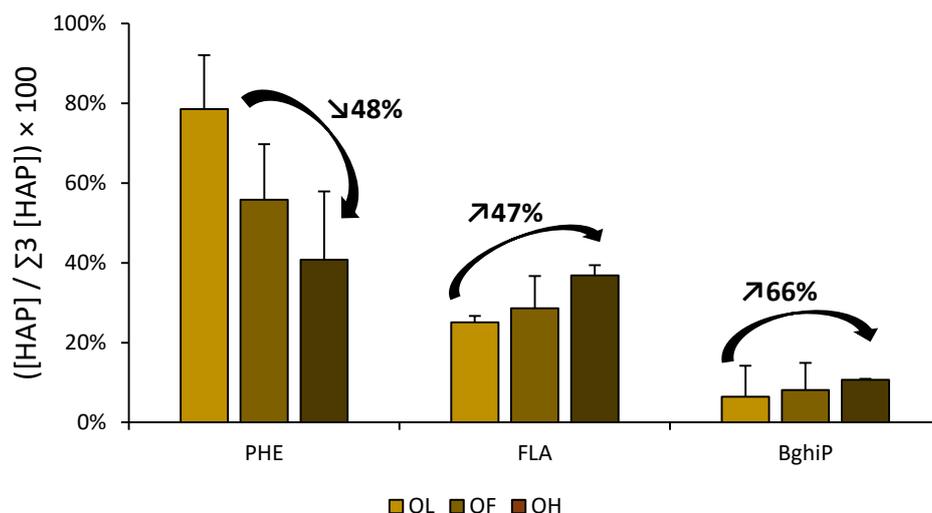


Figure IV-7 : Composition en HAP dans les couches OL, OF et OH (les pourcentages au-dessus des flèches représentent le taux d'augmentation ou de diminution des proportions entre les deux couches OL et OH)

Le contenu en PHE ($S = 1,1$ mg/L ; $\text{Log } K_{ow} = 4,46$ (cf. Tableau I-1)) diminue d'OL à OH, tandis que le contenu en FLA ($S = 0,2$ mg/L ; $\text{Log } K_{ow} = 5,11$) et en BghiP ($S = 0,00014$ mg/L ; $\text{Log } K_{ow} = 6,63$) augmente. Il semble donc que les trois HAP étudiés ne se comportent pas de la même manière lors de la dégradation de la matière organique de la litière.

En effet, le PHE est un HAP léger qui est formé de trois cycles benzéniques, qui est plus soluble et présente un $\text{log } K_{ow}$ plus faible que celui du FLA et du BghiP. Il est donc plus faiblement adsorbé sur la matière organique et plus disponible pour subir des processus de dissipation physique comme la lixiviation. Il est peu présent en proportion dans la couche OH, dans la mesure où il pourrait continuer d'être lixivié vers les couches organo-minérales.

Il n'existe pas de différence importante entre le $\text{log } K_{ow}$ du PHE et celui du FLA. Le PHE semble cependant être dissipé de manière plus importante que le FLA. En effet, des mécanismes de dégradation biotique plus favorables pour les HAP légers, et donc pour le PHE par rapport aux HAP intermédiaires et lourds, ont été également rapportés dans la littérature (Bengtsson et Zerhouni, 2003; Johnsen et al., 2006). La biodégradation est donc un autre mécanisme possible conduisant à la dissipation du PHE dans les couches organiques.

L'augmentation de la proportion en BghiP est plus importante (66%) que celle en FLA (47%) d'OL à OH (Figure IV-7). Ceci est dû à la persistance plus élevée du BghiP par rapport au FLA. Pendant un temps donné, une petite quantité de FLA est lixiviée et/ou dégradée tandis que celle du BghiP reste stable, il n'est ni dégradé, ni lixivié.

L'augmentation de la concentration des HAP d'OL à OF à OH (Figure IV-8) est due à la différence entre les vitesses de dégradation de la matière organique de la litière et les HAP. L'horizon OH présente la concentration des HAP la plus élevée (312 ± 269 ng/g ps).

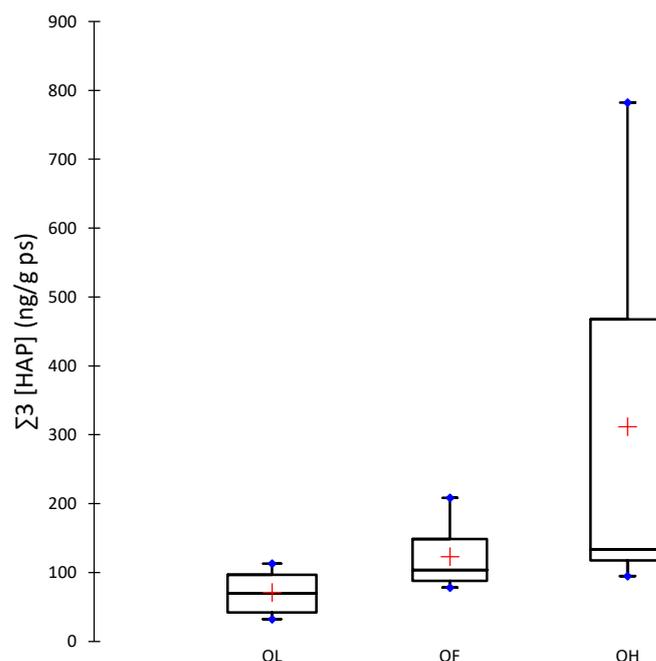


Figure IV-8: Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les trois couches OL, OF et OH

La dispersion des valeurs des concentrations des HAP autour de la moyenne augmente d'OL à OF à OH. Ceci est dû aux différents taux de dégradation de la matière organique entre les placettes. L'enrichissement des HAP dans les couches organiques n'est pas uniforme entre les placettes.

L'enrichissement en HAP lors de la dégradation de la matière organique est un phénomène qui a été observé dans plusieurs études (Krauss et al., 2000; Obrist et al., 2015; Pichler et al., 1996; Wilcke et Zech, 1997).

Afin de relier l'enrichissement en HAP lors de la dégradation de la matière organique aux propriétés physico-chimiques des HAP, un facteur d'enrichissement (e) a été calculé pour chaque HAP en divisant la concentration d'un HAP dans l'horizon ($i+1$) par la concentration de ce même HAP dans l'horizon supérieur (i) (Équation IV-2).

Équation IV-2

$$e = \frac{[HAP]_{i+1}}{[HAP]_i}$$

Deux facteurs d'enrichissement ont été calculés : $e_{OF/OL}$ décrivant l'enrichissement entre la couche OL et la couche OF ; $e_{OH/OF}$ décrivant l'enrichissement entre la couche OF et la couche OH. Un facteur d'enrichissement supérieur à 1 indique une accumulation du composé avec la profondeur.

Étant donné que le $\log K_{OW}$ est un paramètre fréquemment utilisé pour décrire le potentiel d'un composé à être lixivié (Guggenberger et al., 1996; Krauss et al., 2000; Obrist et al., 2015; Pichler et al., 1996; Wilcke et Zech, 1997), des courbes de $\log e_{OF/OL}$ et $\log e_{OH/OF}$ en fonction

du $\log K_{ow}$ ont été tracées. Dans cette partie, les données des quatorze HAP quantifiés ont été utilisées afin de maximiser le nombre de points et de pouvoir étudier des corrélations.

La valeur positive de la pente de la droite de régression indique un enrichissement préférentiel avec la décomposition de la matière organique des composés les plus hydrophobes. Lorsque l'interception d'un site est supérieure à celle d'un autre, cela signifie que la quantité du même HAP présente dans la litière du premier site est plus importante que celle dans le deuxième site (Krauss et al., 2000) (Tableau IV-3).

Log $e_{OF/OL}$	EPC08	EPC63	HET30	PM17	PS76	SP38
Pente	2,1	Nombre	2,8	1,4	Concentration	Nombre
Interception	3,4	de	5,0	4,8	des HAP dans	de
R²	0,629	données	0,825	0,541	OL	données
n	5	non suffisantes	4	8	supérieure à celle dans OF	non suffisantes
Log $e_{OH/OF}$	EPC08	EPC63	HET30	PM17	PS76	SP38
Pente	0,9	1,9	5,15	2,7	1,8	1,21
Interception	4,7	4,8	4,8	4,2	3,7	4,4
R²	0,850	0,592	0,798	0,719	0,755	0,587
n	6	10	7	6	9	7

Tableau IV-3 : Paramètres des régressions linéaires entre les facteurs d'enrichissement $\log e_{OF/OL}$ et $\log e_{OH/OF}$ et $\log K_{ow}$ dans les couches organiques (n est le nombre de HAP disponibles pour établir les corrélations)

Toutes les placettes présentent des corrélations positives entre $\log e_{OF/OL}$ ou $\log e_{OH/OF}$ et $\log K_{ow}$. Cependant, pour les placettes EPC08, HET30, PM17 et SP38, cette relation n'est présente qu'en sélectionnant les HAP légers et intermédiaires (l'enrichissement des HAP lourds (à partir de BbF) entre les couches est indépendant de K_{ow}). Pour ces placettes, la proportion de la somme des concentrations des HAP lourds par rapport à la somme des concentrations des quatorze HAP peut s'élever jusqu'à 26%.

Les corrélations positives entre les facteurs d'enrichissement et $\log K_{ow}$ mettent en évidence l'influence des propriétés physico-chimiques des HAP, telles que leur affinité avec la phase organique ou la phase aqueuse, sur leur enrichissement entre les couches organiques. L'accumulation des HAP dans les couches organiques inférieures (OF et OH) est donc favorisée lorsque leur solubilité aqueuse diminue et lorsque leur affinité avec la matière organique, donc $\log K_{ow}$, augmente.

En résumé, l'enrichissement des HAP entre les couches organiques est un mécanisme sélectif. Les propriétés physico-chimiques des HAP ($\log K_{ow}$ et la solubilité) contrôlent leur taux de transfert et d'accumulation entre les différentes couches. Les HAP légers peuvent être lixiviés à des vitesses plus élevées que celles des HAP intermédiaires et lourds. Les HAP lourds s'accumulent en plus grande quantité que les HAP intermédiaires et légers.

II. Horizons organo-minéraux

II.1. Profils des HAP

La somme des concentrations du PHE, FLA et BghiP représentent 34% à 89% ($62 \pm 12\%$ en moyenne) et 37% à 96% ($63 \pm 14\%$ en moyenne) de la somme des concentrations des quatorze HAP dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2, respectivement.

Pour les dix premiers centimètres (Figure IV-9), seule la placette SP57 présente une composition en HAP différente des autres placettes : le FLA est le HAP le plus abondant (52% et 57% pendant C1 et C2, respectivement), suivi par le PHE et le BghiP. La composition en HAP dans ce site est similaire à celle du sol analysé en Allemagne (Pies et al., 2007). Ce site allemand est situé à 50 km du site SP57. La composition en HAP (prédominance des HAP intermédiaires) du site allemand a été attribuée à sa proximité de la Houillère du Bassin de Lorraine (à 5 km du site allemand et à 45 km du site SP57) (Pies et al., 2007).

Les autres placettes présentent des compositions similaires en HAP : le PHE est le HAP le plus abondant, suivi par le FLA et le BghiP. Seules les deux placettes CHS35 et HET30 présentent un changement de composition en HAP entre C1 et C2 : en C1, le PHE est le HAP le plus abondant (88% et 76% pour CHS35 et HET30, respectivement), tandis qu'en C2, le FLA est le HAP le plus abondant (45% et 49% pour CHS35 et HET30 respectivement).

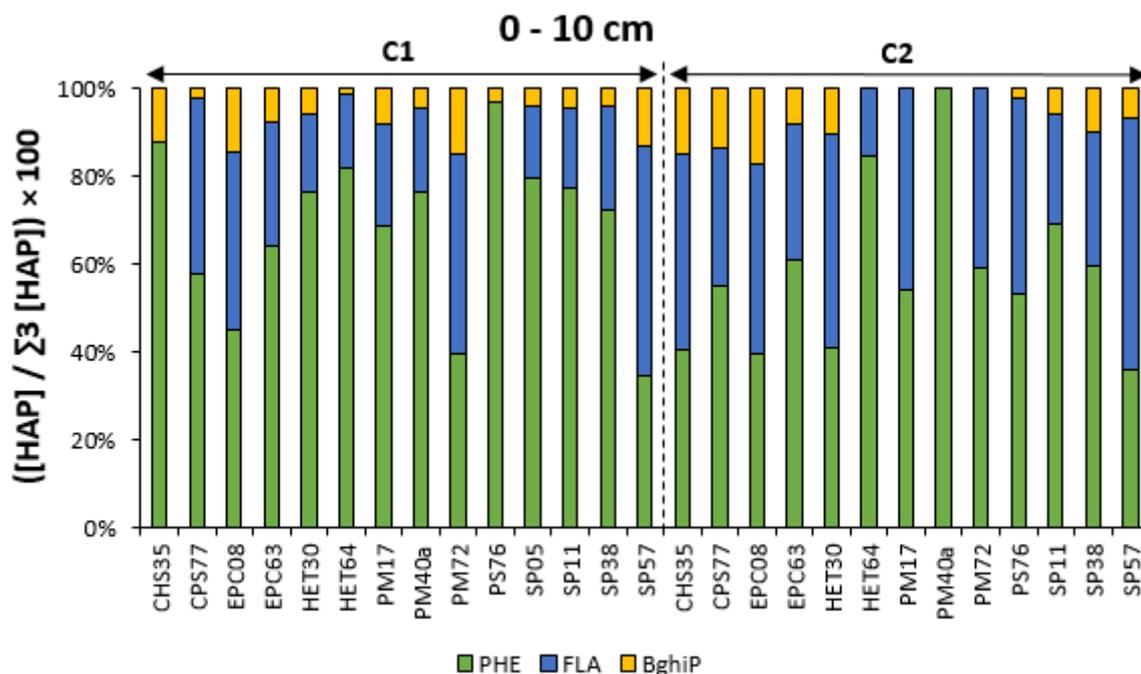


Figure IV-9 : Composition en HAP dans les dix premiers centimètres des horizons organo-minéraux des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

Pour les deux couches 10-20 cm et 20-40 cm, il n'existe pas de variabilité spatio-temporelle des profils des HAP dans la mesure où le PHE est le HAP le plus abondant, suivi par le FLA et par le BghiP pendant C1 et C2 (Figure IV-10 et Figure IV-11).

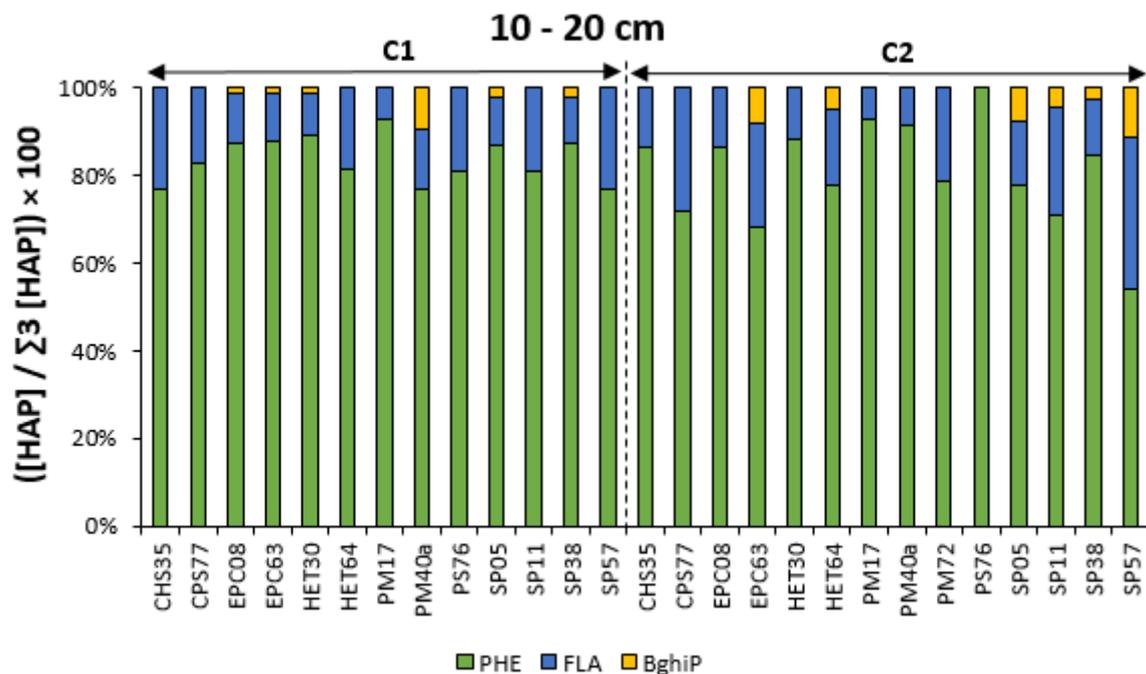


Figure IV-10 : Composition en HAP dans la deuxième profondeur (10 – 20 cm) des horizons organo-minéraux des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

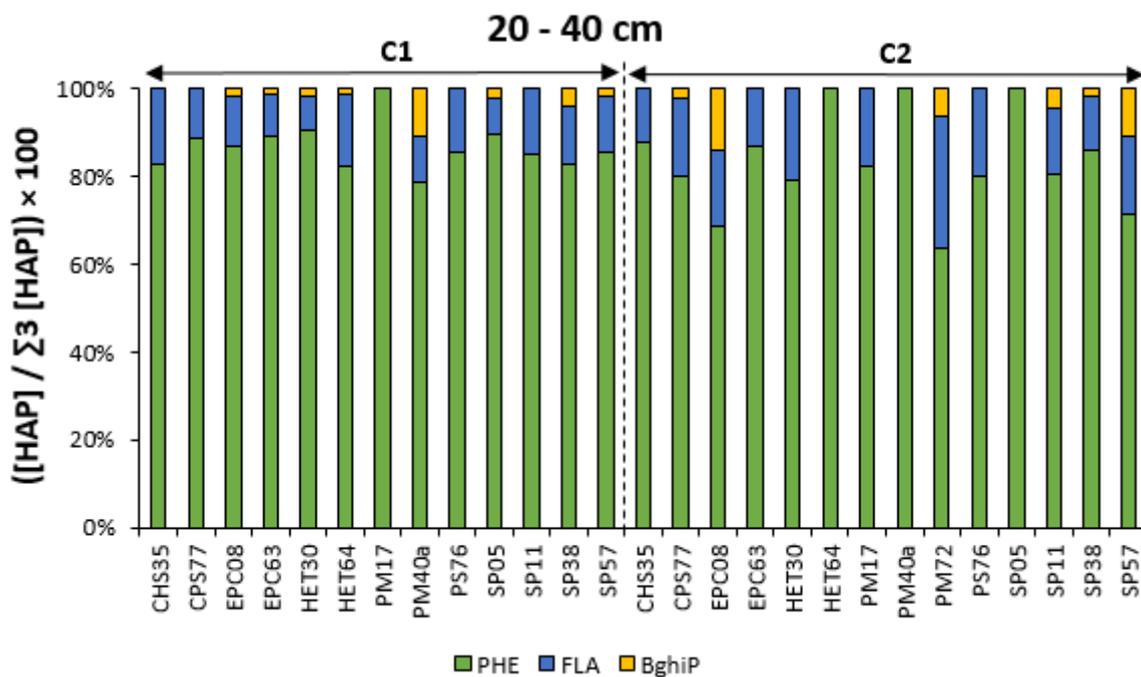


Figure IV-11 : Composition en HAP dans la troisième profondeur (20 – 40 cm) des horizons organo-minéraux des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

L'absence de variabilité spatiale et temporelle des profils des HAP et la dominance du PHE indiquent que la source de la contamination en HAP dans les couches organo-minérales est la même dans les différents sites d'étude.

Le PHE est également le HAP le plus abondant dans les sols de plusieurs sites de fond des forêts européennes, comme en Suisse (Desaules et al., 2008), en Norvège (Nam et al., 2008) et en Espagne (Posada-Baquero et Ortega-Calvo, 2011).

II.2. Distribution des HAP dans l'ensemble de l'écosystème forestier

Dans le but d'étudier la distribution des HAP dans l'ensemble de l'écosystème forestier, la composition en HAP (PHE, FLA et BghiP) dans l'air (données EMEP), la végétation (feuilles et aiguilles), les horizons organiques et les horizons organo-minéraux est tracée (Figure IV-12). Les données des placettes qui sont influencées par certaines sources particulières sont exclues.

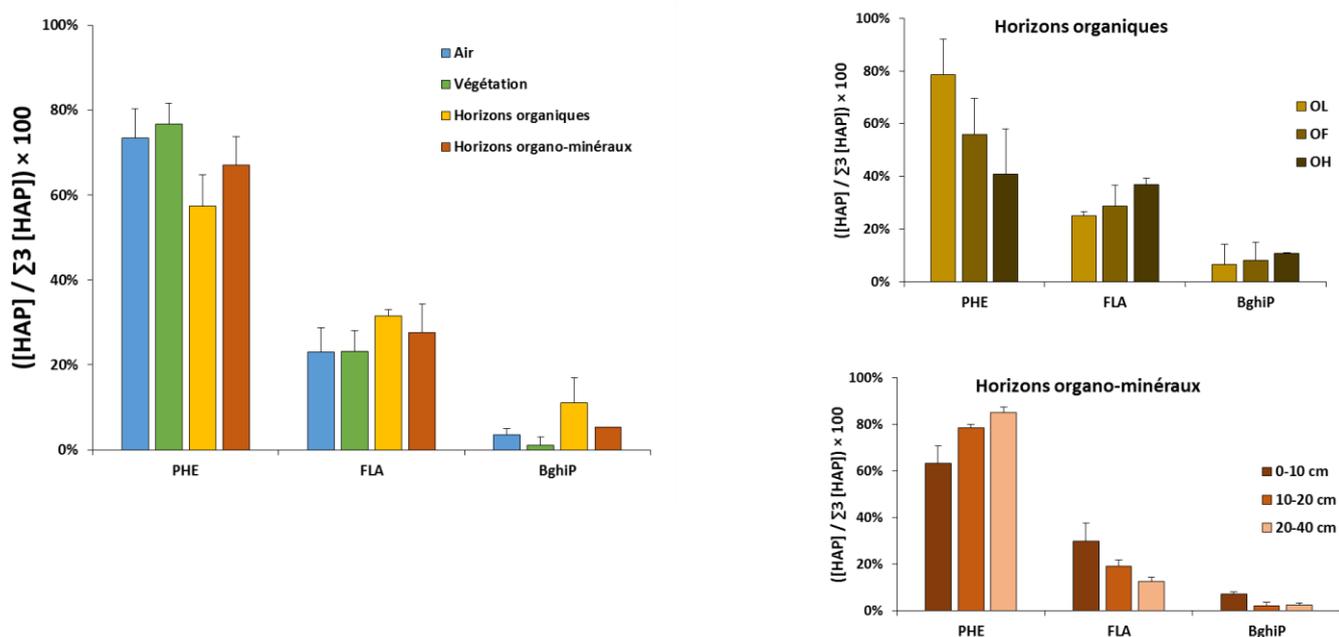


Figure IV-12 : Composition en HAP dans les quatre compartiments des sites d'étude

La composition en HAP dans les différents compartiments est similaire : le PHE est le HAP le plus abondant, suivi par le FLA et le BghiP. La pollution atmosphérique semble donc être la seule source de contamination en HAP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier.

La proportion du FLA et du BghiP augmente de la végétation vers la couche OH à cause de la lixiviation préférentielle du PHE vers les couches du sol plus profondes. Le PHE est le HAP le plus « mobile » entre les différents compartiments étudiés. Howsam et al. (2001) ont trouvé des résultats similaires. Dans leurs travaux, les HAP lourds (BkF, BaP et BghiP) ont montré une tendance à se concentrer en se déplaçant de la végétation vers la couche OH du fait de leur lixiviation difficile et limitée vers les couches du sol plus profondes, de leur affinité importante avec la matière organique et de leur dégradation très lente par rapport aux HAP légers et intermédiaires.

II.3. Concentration des HAP

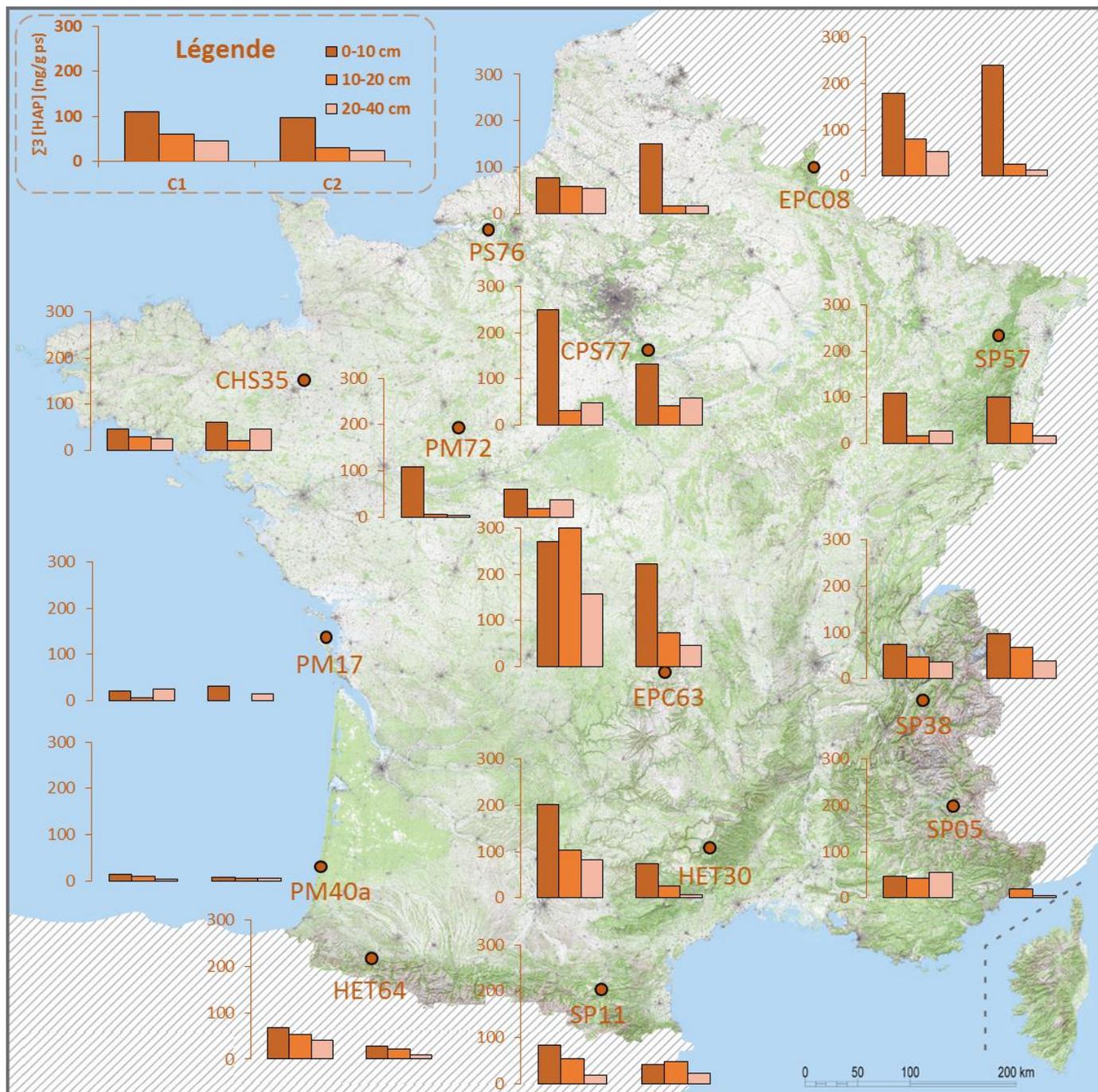


Figure IV-13 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

Le Tableau IV-4 récapitule les données des concentrations pour chaque campagne et chaque profondeur.

Campagne	$\Sigma 3$ [HAP] (ng/g ps)	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 40 cm
C1	Moyenne \pm écart type	110 \pm 82	61 \pm 76	45 \pm 39
	Minimum	14 (PM40a)	7 (PM17)	4 (PM40a)
	Maximum	271 (EPC63)	305 (EPC63)	158 (EPC63)
C2	Moyenne \pm écart type	96 \pm 73	31 \pm 21	24 \pm 18
	Minimum	7 (PM40a)	< LD (PM17)	5 (PM40a)
	Maximum	240 (EPC08)	73 (EPC63)	58 (CPS77)

Tableau IV-4 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2

Les placettes CPS77, EPC08, EPC63 et PS76 présentent des concentrations des HAP significativement élevées par rapport aux autres placettes, malgré des compositions en HAP similaires à celles des autres sites. L'anomalie des sites EPC08 et PS76 a été traitée auparavant (cf. Paragraphe I.3). Quant à la placette CPS77, elle est située à 6 km au nord de Fontainebleau, à 50 km au sud du Paris centre et à 40 km au sud de la centrale thermique au charbon de Vitry-Sur-Seine. Sa proximité à des centres industriels et urbains pourrait donc expliquer une accumulation importante des HAP dans les couches organo-minérales.

Le site EPC63 présente le contenu le plus élevé en carbone organique (158 g/kg et 186 g/kg dans les dix premiers centimètres pendant C1 et C2, respectivement) (Annexe A) d'où la concentration élevée des HAP.

Les sites PM17 et PM40a présentent les concentrations des HAP les plus faibles. Ceci est dû à la faible teneur de carbone organique dans leur sol de nature sableuse.

Aucune différence statistique des concentrations moyennes des HAP entre C1 et C2 n'est observée pour les trois profondeurs (test de Student, *p value* > 0,05). Cependant, les valeurs maximales de la concentration des HAP pendant C1 sont plus élevées que celles pendant C2.

Les concentrations des HAP dans les couches organo-minérales se trouvent dans la gamme des concentrations mesurées dans les sols forestiers des sites de fond de certains pays européens tels que la Norvège (Nam et al., 2008), l'Espagne (Posada-Baquero et Ortega-Calvo, 2011) et l'Allemagne (Gocht et al., 2007a).

En résumé, le PHE domine, en moyenne, la composition en HAP dans les couches organo-minérales des sites forestiers étudiés. Le niveau de contamination en HAP dans les horizons organo-minéraux des sites d'étude semble être du même ordre de grandeur que celui des sites de fond européens.

II.3.1. Variabilité spatiale : influence du contenu de carbone organique

Les concentrations des HAP dans les couches organo-minérales ne présentaient aucune corrélation avec les facteurs environnementaux (altitude, latitude, longitudes, population et facteurs météorologiques) ni avec les différents paramètres des couches organo-minérales (le pH, le rapport C/N et le contenu en argile) (résultats non présentés).

Le contenu de carbone organique (Corg) des sites d'étude varie entre 1 g/kg et 158 g/kg pendant C1 et entre 1 g/kg et 186 g/kg pendant C2 (Annexe A).

Une corrélation significative (p value < 0,0001) existe entre la concentration des HAP et le contenu de Corg pendant les deux campagnes (Figure IV-14).

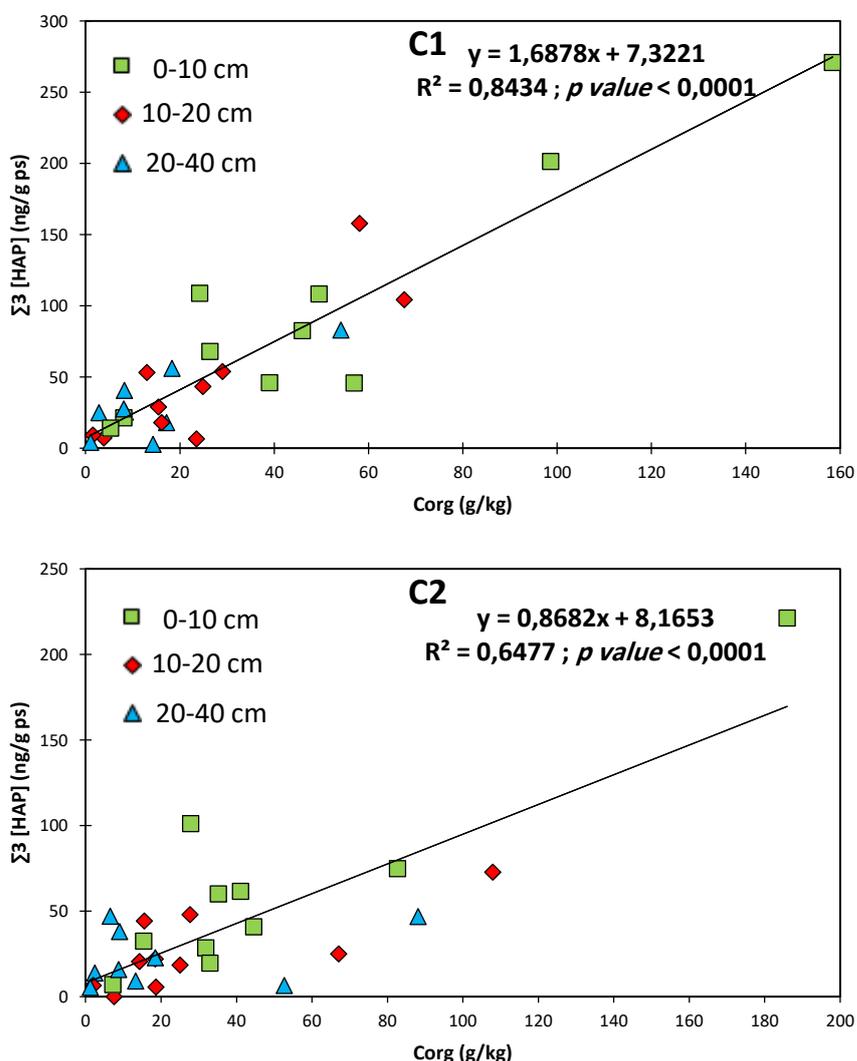


Figure IV-14 : Variation de la concentration des HAP (dans les trois profondeurs) en fonction du contenu de Corg pendant les campagnes C1 et C2

Plusieurs études (Bu et al., 2009; Cousins et al., 1999; Yang et al., 2010) montrent que le piégeage des HAP dans les couches organo-minérales du sol dépend du contenu de Corg.

Le contenu de Corg explique donc, en partie, la variabilité spatiale des concentrations entre les différentes placettes et la distribution verticale des HAP entre les différentes profondeurs. Pour

mieux comprendre les mécanismes de transfert entre les différents horizons, il est donc nécessaire de normaliser la concentration des HAP par le contenu de Corg (Équation IV-3) (Figure IV-15).

Équation IV-3 $[HAP]_{nor} = \frac{[HAP]}{[Corg]}$

Où : $[HAP]_{nor}$ est la concentration des HAP normalisée par le contenu en Corg (1000 ng/g Corg).

$[HAP]$ est la concentration des HAP (ng/g ps).

$[Corg]$ est la concentration de carbone organique (g/kg ou g/1000g).

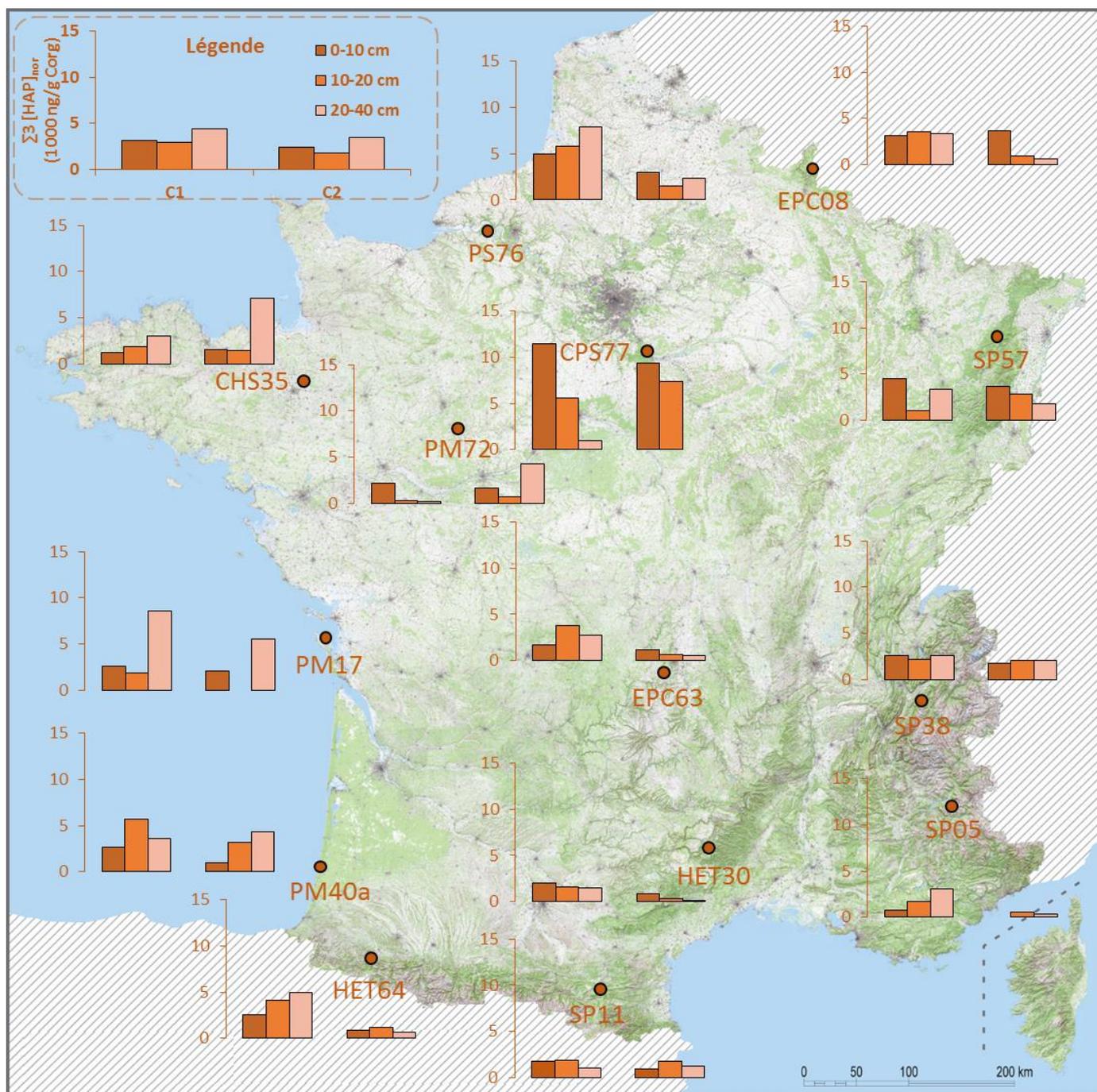


Figure IV-15 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) normalisées par le contenu de Corg dans les couches organo-minérales des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2

Le Tableau IV-5 récapitule les données des concentrations des HAP pour chaque campagne et chaque profondeur. La placette CPS77 présente la concentration des HAP la plus élevée dans la couche 0 – 10 cm pendant C1 et C2.

Campagne	$\sum 3$ [HAP] _{nor} (1000 ng/g Corg)	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 40 cm
C1	Moyenne ± écart type	3,2 ± 2,6	2,9 ± 1,8	4,4 ± 4,0
	Minimum	0,8 (SP05)	0,3 (PM72)	0,2 (PM72)
	Maximum	11,4 (CPS77)	5,9 (PS76)	15,6 (CPS77)
C2	Moyenne ± écart type	2,4 ± 2,3	1,8 ± 1,9	3,4 ± 4,6
	Minimum	0,9 (HET64)	< LD (PM17)	0,1 (HET30)
	Maximum	9,4 (CPS77)	7,4 (CPS77)	17,4 (CPS77)

Tableau IV-5 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) normalisées par le contenu en Corg dans les couches organo-minérales pendant C1 et C2

II.3.2. Distribution verticale des HAP

Afin d'étudier la distribution verticale des HAP entre les différentes couches organo-minérales, la variation des profils des HAP (PHE, FLA et BghiP), déterminés à partir des concentrations des HAP normalisées par le contenu de Corg, dans les trois profondeurs sera examinée (Figure IV-16).

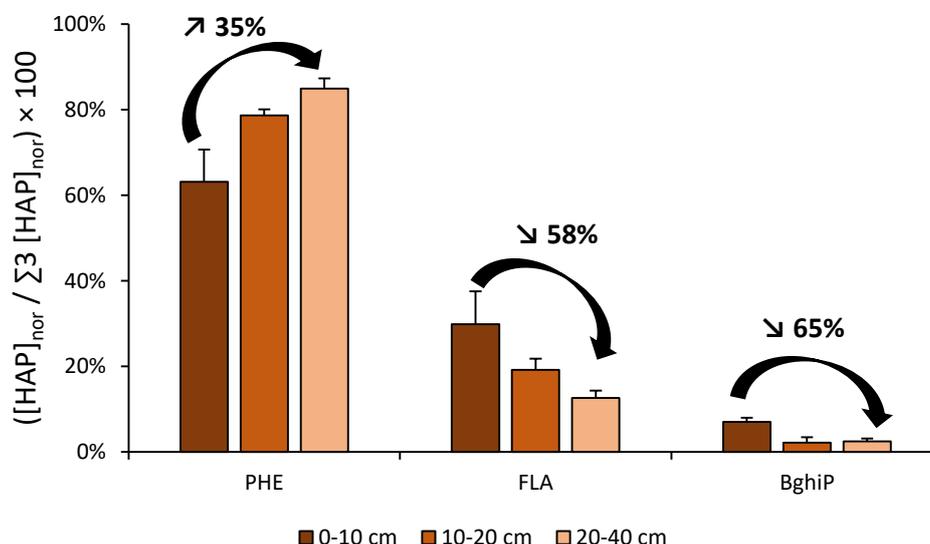


Figure IV-16 : Proportion des HAP dans les couches organo-minérales (les pourcentages au-dessus des flèches représentent le taux d'augmentation ou de diminution des proportions entre les deux profondeurs 0-10 cm et 20-40 cm)

La proportion du PHE augmente avec la profondeur tandis que celle du FLA et du BghiP diminue. Ceci signifie que FLA et BghiP sont présents préférentiellement dans les couches supérieures des couches organo-minérales. Ce phénomène a été également observé dans d'autres études (Cousins et al., 1999; Guggenberger et al., 1996; Krauss et al., 2000; Obrist et al., 2015).

La diminution de la proportion du BghiP entre les couches supérieures et les couches plus profondes est plus importante que celle du FLA. Ainsi, le transfert du BghiP des couches supérieures vers les couches plus profondes est plus difficile que celui du FLA. Ceci est lié aux propriétés physico-chimiques de ces deux HAP. Le BghiP est formé de six cycles benzéniques, ce qui rend son adsorption sur la matière organique du sol moins réversible (Smith et al., 1997), il est fortement attaché à la matière organique et est en plus non bioaccessible. De plus, il est hydrophobe, d'où une solubilité aqueuse très faible, et est donc très faiblement lixivié vers les couches plus profondes.

Concernant le PHE, sa proportion dans les couches plus profondes atteint 90%. Sa solubilité plus élevée que celle du FLA et du BghiP le rend plus mobile et permet sa lixiviation des couches supérieures vers les couches plus profondes.

La concentration moyenne des HAP (PHE, FLA et BghiP), normalisée par le contenu de Corg, ne montre pas de variation significative avec la profondeur (ANOVA, p value > 0,05) (Figure IV-17). Ceci indique que le contenu de Corg est le facteur principal déterminant la distribution verticale des HAP entre les différentes couches des horizons organo-minéraux.

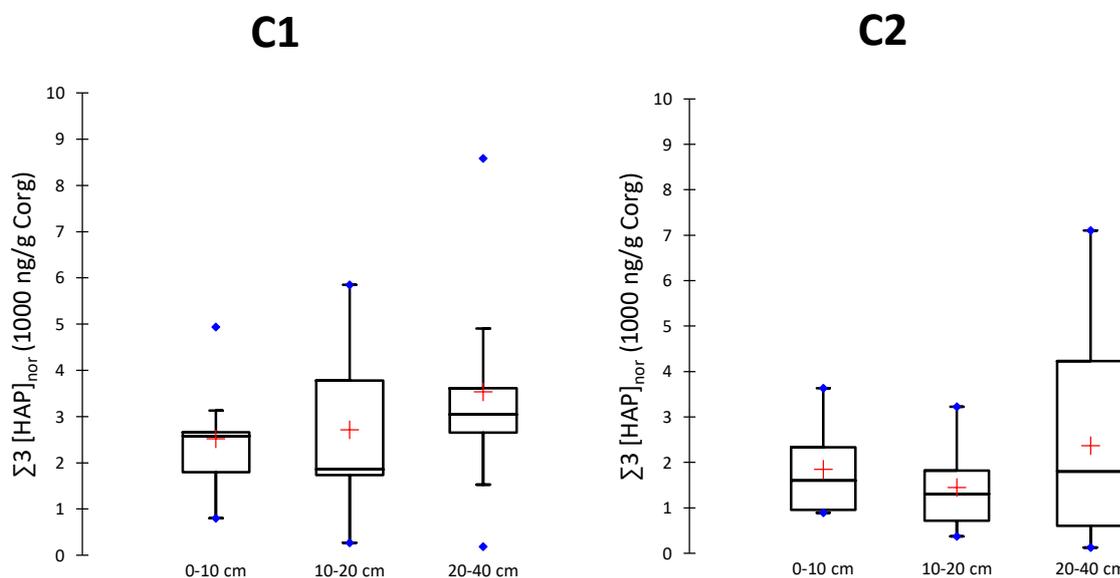


Figure IV-17 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP), normalisées par le contenu de Corg, dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2

Cependant, la concentration du PHE, normalisée par le contenu de Corg, augmente avec la profondeur (Figure IV-18). Les propriétés physico-chimiques du PHE telles que K_{ow} , K_{oc} et la solubilité aqueuse déterminent donc également sa distribution verticale entre les profondeurs. Le PHE est lixivié vers la couche 20 – 40 cm et pourrait donc être lixivié vers des couches

encore plus profondes. A contrario, le FLA et le BghiP seront plus retenus par le Corg dans les horizons superficiels.

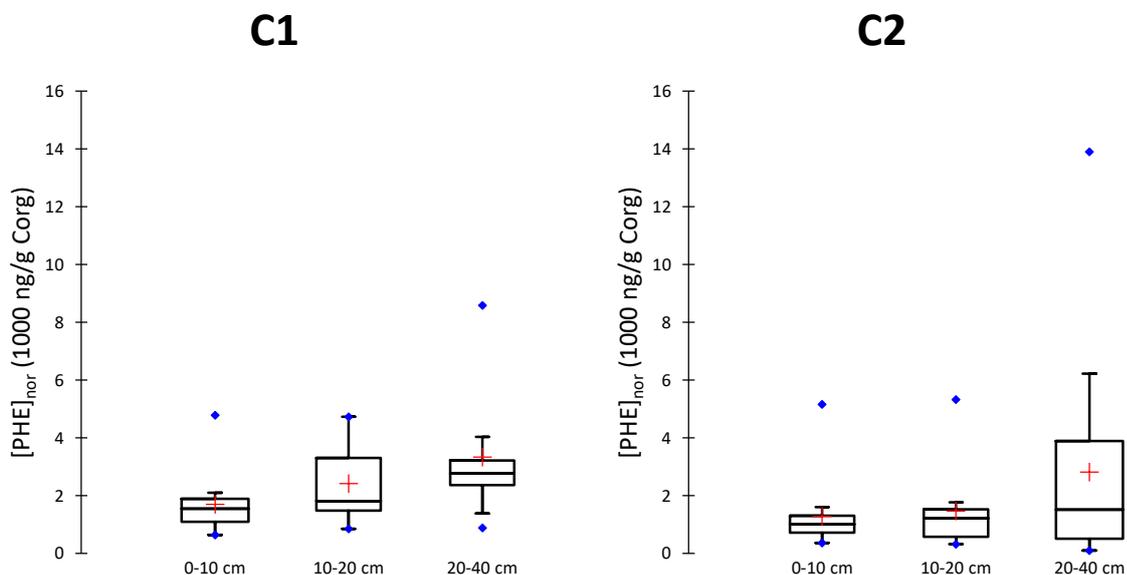


Figure IV-18 : Concentrations du PHE, normalisées par le contenu de Corg, dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2

En résumé, la distribution verticale des HAP entre les différentes profondeurs des horizons organo-minéraux dépend principalement du contenu de carbone organique et de leurs propriétés physico-chimiques telles que l'affinité avec la matière organique du sol et la solubilité aqueuse.

II.3.3. Variabilité temporelle

L'analyse de la concentration des HAP dans les couches organo-minérales dans deux périodes différentes permet d'évaluer leur variabilité temporelle entre ces deux périodes. Dans la mesure où la concentration des HAP dans les couches organo-minérales dépend du contenu de Corg, il est nécessaire de comparer les concentrations des HAP normalisées par le contenu de Corg.

Le sol est un système dans lequel les HAP peuvent subir des mécanismes de dissipation comme la lixiviation et la dégradation (Wilcke, 2000). Cependant, ces mécanismes dépendent des propriétés physico-chimiques des HAP. Il est donc plus adapté d'évaluer la variabilité temporelle des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) séparément.

La Figure IV-19 montre la variabilité temporelle des concentrations du PHE, FLA et BghiP dans la profondeur 0 – 10 cm entre C1 et C2. Pour rappel, une baisse des émissions atmosphériques des HAP a été observée entre 1993 et 2011 (données CITEPA).

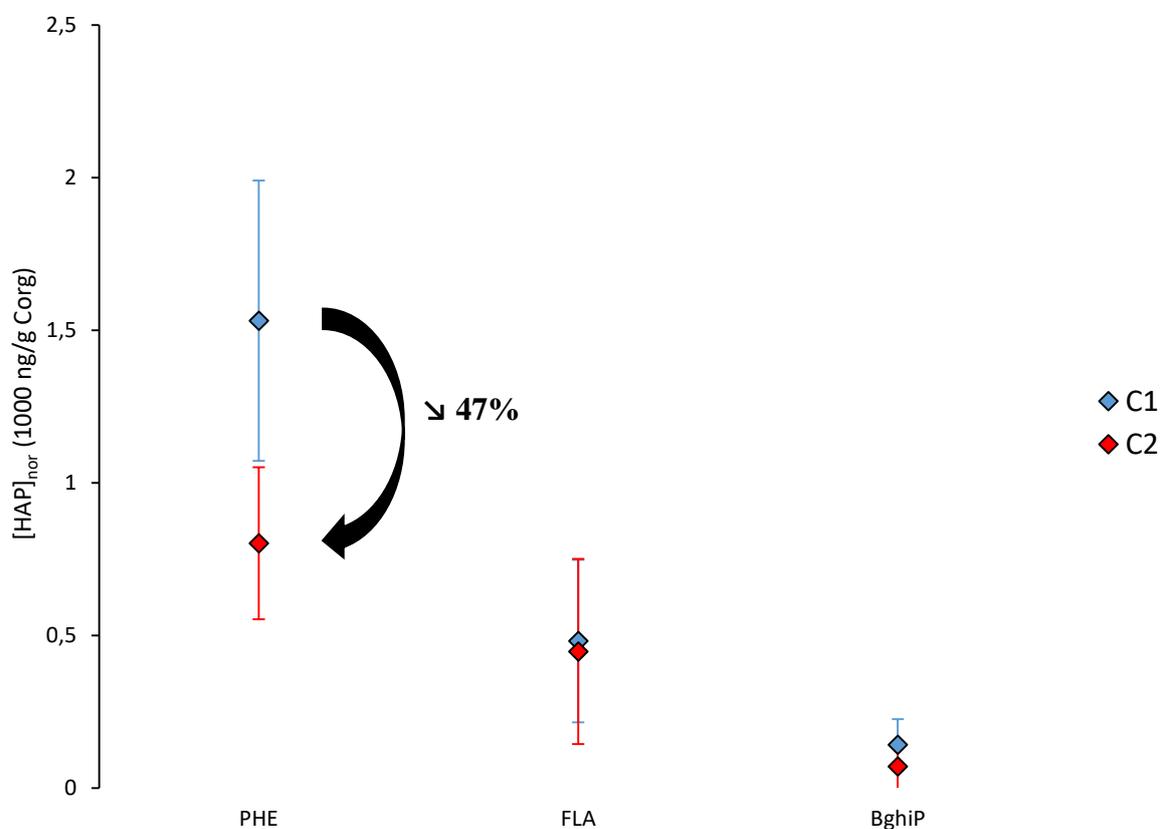


Figure IV-19 : Concentrations du PHE, FLA et BghiP, normalisées par le contenu de Corg, pendant les campagnes C1 et C2

Seul le PHE présente une diminution significative des concentrations (test de Student, p value < 0,001) entre C1 et C2. En effet, une fois déposé, le PHE peut être dissipé, par lixiviation vers les couches les plus profondes du sol par exemple, et ce, plus efficacement que le FLA et le BghiP. Le PHE présente donc un temps de résidence relativement faible dans les couches organo-minérales. Le FLA et le BghiP sont plus persistants (difficilement lixiviés et dégradés). La diminution de leur concentration entre C1 et C2 est donc moins facilement détectable dans la mesure où ils peuvent présenter des temps de résidence longs.

III. Enrichissement entre les horizons organiques et les horizons organo-minéraux

La concentration des HAP, normalisée par le contenu de Corg, est comparée entre la couche OH et la couche 0 – 10 cm pour sept placettes (Figure IV-20). Pour les sept autres placettes, la couche OH n'a pas été prélevée (HET64, PM40a, SP57, SP11) ou a été mélangée avec la couche OF pour former un échantillon composite OFH (CPS77, SP05) ou encore a été perdue lors de l'analyse (CHS35).

Les concentrations des HAP dans les dix premiers centimètres des horizons organo-minéraux de toutes les placettes (sauf pour SP38) sont supérieures aux concentrations des HAP dans la couche OH. Les dix premiers centimètres des horizons organo-minéraux sont donc plus riches en HAP que la couche OH. Les couches organiques semblent donc se comporter comme des réservoirs temporaires des HAP.

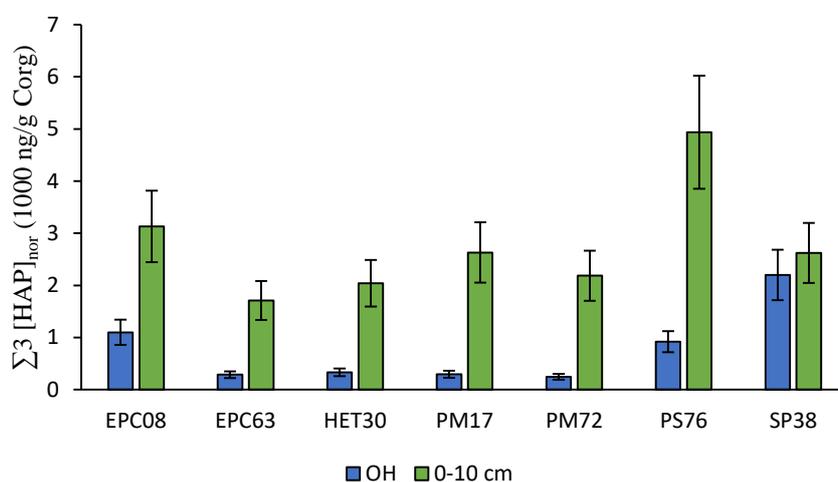


Figure IV-20 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP), normalisées par le contenu de Corg, dans la couche OH et les dix premiers centimètres des horizons organo-minéraux (l'écart-type présente l'incertitude analytique)

Pour mieux comprendre le transfert des HAP entre la couche OH et la couche 0 – 10 cm, la moyenne des facteurs d'enrichissement entre ces deux couches ($\log e_{0-10/OH}$) a été calculée pour les trois HAP à partir des concentrations des HAP normalisées par le contenu de Corg (Figure IV-21).

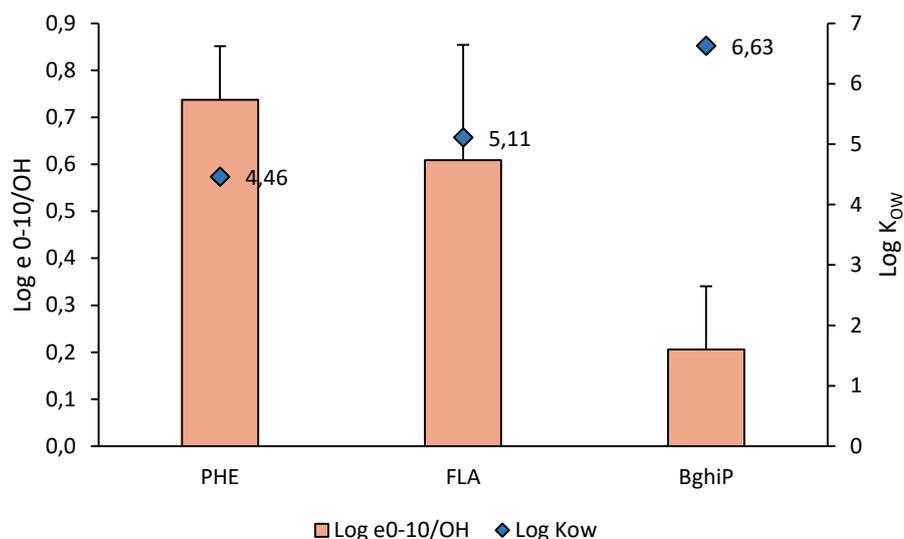


Figure IV-21 : Log e_{0-10/OH} et log K_{ow} pour PHE, FLA et BghiP

Le PHE qui possède un faible log K_{ow}, par rapport aux deux autres HAP, présente un facteur d'enrichissement plus élevé que celui du BghiP. Le BghiP est difficilement lixivié. De plus, il est formé de six cycles benzéniques, d'où une adsorption plus forte à la matière organique. Son transfert de la couche OH vers la couche 0 – 10 cm, par lixiviation, est donc plus difficile.

Le BghiP et les autres HAP lourds peuvent être transférés vers les horizons organo-minéraux lors de l'incorporation des couches organiques dégradées dans les couches organo-minérales. Ceci pourrait être assuré, en partie, par la bioturbation dans les sols avec une communauté d'organismes permettant une dégradation suffisamment active (donc indépendamment des propriétés physico-chimiques des HAP) (Krauss et al., 2000). Aucune conclusion n'est possible concernant le transfert du FLA des couches organiques vers les couches organo-minérales dans la mesure où l'incertitude sur le log e_{0-10/OH} est importante (variabilité importante de ce facteur entre les différentes placettes).

IV. Conclusion

Les profils des HAP dans les horizons organiques et organo-minéraux du sol sont dominés par le PHE. L'examen des concentrations des HAP dans les horizons organiques montre que le contenu en carbone organique dans l'humus forestier est un facteur déterminant l'accumulation des HAP dans les trois types d'humus: mor, moder et mull.

Les horizons organiques se trouvent à l'interface des trois compartiments : air-végétation-horizons organo-minéraux. Ils constituent un système récepteur-distributeur de HAP. Ils reçoivent les HAP par les dépôts secs et humides et via la chute des feuilles et des aiguilles. Les HAP sont ensuite transférés vers les horizons organo-minéraux plus profonds du sol. La distribution des HAP de l'horizon organique supérieur vers les horizons plus profonds dépend de facteurs tel que le taux de dégradation de la matière organique, de la capacité des HAP à être lixiviés (donc de leur solubilité, du débit d'écoulement de l'eau d'infiltration et du temps de contact HAP-eau), de leur interaction avec le sol (affinité avec la matière organique et tailles des pores) et de l'activité de la communauté d'organismes dégradeurs (bioturbation) qui pourrait être également un mécanisme responsable, en partie, du transfert des HAP lourds.

Les horizons organo-minéraux agissent comme un filtre qui retient les HAP selon leur affinité avec la matière organique et leur solubilité. Le PHE, un représentant des HAP légers, montre une capacité à être lixivié plus importante que le FLA et le BghiP. Le PHE est donc le HAP le plus mobile entre les différents compartiments étudiés. Quant au FLA et au BghiP, leur facilité à être mobilisés entre les différentes couches de sol diminue avec la diminution de leur interaction avec la matière organique et de leur solubilité. Le FLA et le BghiP, représentant respectivement les HAP intermédiaires et les HAP lourds, semblent donc s'accumuler préférentiellement dans les couches superficielles des horizons organo-minéraux (les dix premiers centimètres dans cette étude).

Chapitre V - Dynamique des HAP dans les écosystèmes forestiers

Introduction

Les HAP sont transférés de l'atmosphère vers les sols forestiers lors de la chute des feuilles et des aiguilles et par des dépôts secs et humides.

Dans ce chapitre, la contribution de chacun de ces processus sera discutée. Les flux de HAP associés à la chute des feuilles et des aiguilles seront quantifiés et les flux de HAP associés aux dépôts secs et humides seront estimés.

Dans un second temps, le stock de HAP dans les horizons organiques et dans les horizons organo-minéraux du sol sera calculé dans le but de déterminer le puits principal des HAP dans l'écosystème forestier.

Enfin, en rapportant le stock de HAP dans les sols forestiers aux flux associés aux dépôts totaux, le temps de résidence de chaque HAP dans les sols forestiers sera estimé. Ceci permettra de relier leur devenir dans les sols forestiers à leurs propriétés physico-chimiques.

I. Flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles

I.1. Caractérisation du flux de biomasse foliaire sénescente

La litière est formée de feuilles ou d'aiguilles, de branches, de fruits et de débris végétaux. Les branches et les fruits représentent une fraction mineure de la litière des quatorze sites d'étude ($15 \pm 8\%$ et $10 \pm 10\%$, respectivement), tandis que les feuilles et les aiguilles, de l'essence dominante, contribuent à environ $65 \pm 16\%$ de la litière totale (données RENECOFOR).

Les moyennes des flux annuels de feuilles et des aiguilles sèches (B), dans les forêts de feuillus et de résineux, respectivement, pour chaque période sont présentées dans le Tableau V-1. Aucune différence statistique ne semble exister entre les moyennes de flux annuels des feuilles et celles des aiguilles (test de Student, p value > 0,05 pour toutes les périodes). Les données de flux de biomasse foliaire pour chaque placette et pour chaque période peuvent être consultées en annexes (Annexe C).

B (kg.ha⁻¹.an⁻¹)	1993/1995	1996/1998	1999/2001	2005/2007	2009/2011
Feuillus (n = 4)	2315 ± 82	2383 ± 172	2483 ± 480	2413 ± 634	2564 ± 714
Résineux (n = 10)	2146 ± 799	2493 ± 748	2530 ± 881	2160 ± 1061	2649 ± 1939

Tableau V-1 : Moyennes et écarts-types des flux de feuilles et des aiguilles dans les sites d'étude

I.2. Estimation du flux annuel des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles

La méthode d'estimation du flux annuel des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles dépend du type de forêt (de feuillus ou de résineux). Les deux flux seront donc estimés séparément dans la mesure où les aiguilles ont une durée de vie bien plus longue (supérieure à six mois) que les feuilles.

I.2.1. Cas des feuillus

Le flux annuel des HAP associé à la chute des feuilles (Figure V-1) est calculé selon l'Équation V-1 :

$$\text{Équation V-1} \quad F_{3HAP} = C \times B$$

Où : F_{3HAP} est le flux des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) ($\text{ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$).
 C est la concentration des HAP dans les feuilles en (ng/g ps).
 B est la masse annuelle de feuilles sèches qui tombent ($\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$).

I.2.2. Cas des résineux

Les aiguilles qui tombent sur les placettes de résineux ont une durée de vie comprise entre quatre et huit ans pour les arbres à feuillage dense (épicéa commun et sapin pectiné) et entre un et trois ans pour les arbres à aiguilles de moindre longévité (pin maritime et pin sylvestre) (Ulrich et al., 1995). Des analyses réalisées sur le site de fond Creux Perrin sur des aiguilles de six mois et des aiguilles de trois ans (Carteret et al., 2015) ont permis de déterminer un facteur I égal au rapport de la concentration du HAP ([HAP]) dans les aiguilles de trois ans sur sa concentration dans les aiguilles de six mois (Équation V-2) (Tableau V-2). Ainsi, une aiguille de trois ans récupère I fois plus de HAP qu'une aiguille de six mois.

Équation V-2

$$I = \frac{[HAP]_{aiguille\ de\ 3\ ans}}{[HAP]_{aiguille\ de\ 6\ mois}}$$

	PHE	FLA	BghiP
I	3	3	1

Tableau V-2: Facteur I calculé pour chaque HAP

Le flux annuel de HAP associé à la chute des aiguilles (Figure V-1) est donc calculé selon l'Équation V-3 :

Équation V-3

$$F_{3HAP} = \sum_{i=1}^3 C_i B I_i$$

Où : F_{3HAP} est le flux des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) ($ng.m^{-2}.an^{-1}$).

C_i est la concentration des HAP (ng/g ps).

B est la masse annuelle des aiguilles sèches qui tombent ($g.m^{-2}.an^{-1}$).

I est le rapport de la concentration du HAP dans les aiguilles de trois ans sur sa concentration dans les aiguilles de six mois.

i est le HAP (1 = PHE, 2 = FLA et 3 = BghiP).

I.3. Flux annuel des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles

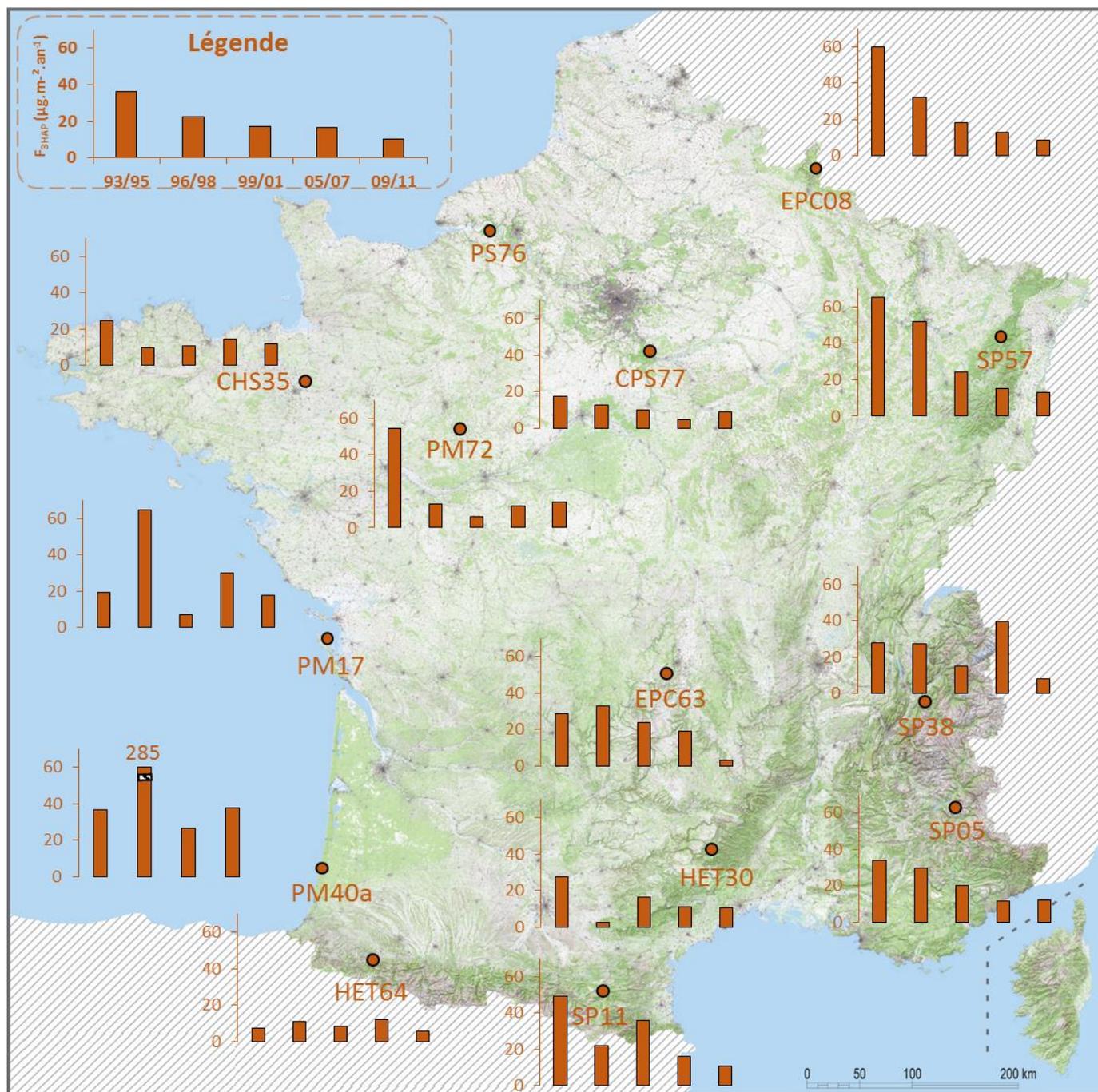


Figure V-1 : Flux des HAP (PHE, FLA et BghiP) associés à la chute des feuilles et des aiguilles des sites d'étude pendant les cinq périodes. Les zones rayées aident de représenter les valeurs élevées

Les données de flux des HAP de la placette PS76 ne sont pas présentées parce que l'interprétation des données des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) n'est pas adaptée pour cette placette (cf. Chapitre III, Paragraphe I). Les données de flux de la $\Sigma 14$ [HAP] de toutes les placettes peuvent être consultées en annexes (Annexe D).

Les données des placettes influencées par certaines sources particulières de HAP (cf. Chapitre III. Paragraphe II) seront exclues de tous résultats concernant les flux des HAP.

Le flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles varie de $36 \pm 19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en moyenne en 1993/1995 à $10 \pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en moyenne en 2009/2011. Le flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles est donc réduit de deux tiers pendant la période 2009/2011.

Une différence statistique significative existe entre la moyenne du flux des HAP dans les forêts de feuillus et de résineux pendant les deux premières périodes (1993/1995 et 1996/1998) (test de Student, $p \text{ value} < 0,05$). Dans ces deux périodes, les forêts de résineux présentent des moyennes de flux des HAP plus élevées que les forêts de feuillus (Tableau V-3). Dans la forêt de Solling en Allemagne, Matzner (1984) a trouvé des résultats similaires. Le flux du FLA et du BghiP associé à la chute des aiguilles sous l'épicéa commun était, respectivement, trois et deux fois plus élevé que celui associé à la chute des feuilles sous le hêtre. Ceci est dû à la différence d'âge entre les feuilles et les aiguilles qui tombent, donc à la période d'exposition (et donc d'accumulation) aux HAP atmosphériques qui est plus longue dans le cas des résineux.

Cette différence statistique n'est toutefois plus significative pendant les trois dernières périodes (de 1999 à 2011). Ceci est probablement dû au fait que la différence entre les concentrations des HAP dans les feuilles et les aiguilles pour ces périodes est très faible. Une multiplication des concentrations des HAP dans les aiguilles par un facteur 1 n'est donc pas « statistiquement » suffisante pour créer une différence significative entre les flux des deux types de forêts pendant les trois dernières périodes. Une aiguille de trois ans n'accumule donc pas une quantité de HAP significativement différente d'une aiguille ou une feuille de six mois. Ceci pourrait être expliqué par des changements environnementaux (notamment la diminution de la concentration atmosphérique des HAP), rendant l'apport des HAP de l'air vers la végétation limité. Ce phénomène est appelé « air-side-resistance » (Ockenden et al., 1998).

$F_{3\text{HAP}} (\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1})$	1993/1995	1996/1998	1999/2001	2005/2007	2009/2011
Feuillus	12 ± 7	11 ± 1	10 ± 1	8 ± 5	8 ± 3
Résineux	40 ± 18	30 ± 12	20 ± 9	19 ± 10	11 ± 4

Tableau V-3 : Moyennes et écarts-types de flux des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les forêts de feuillus et les forêts de résineux

I.4. Estimation des flux des HAP associés aux dépôts secs et humides

Dans les écosystèmes forestiers, les HAP atmosphériques sont transférés vers les sols via trois processus principaux (Figure V-2):

- La chute des feuilles et des aiguilles.
- Les dépôts secs et humides sous la canopée.
- L'eau qui coule le long du tronc d'un arbre. Le flux associé à ce dernier processus est considéré comme négligeable (cf. Chapitre I. Paragraphe VI.1).

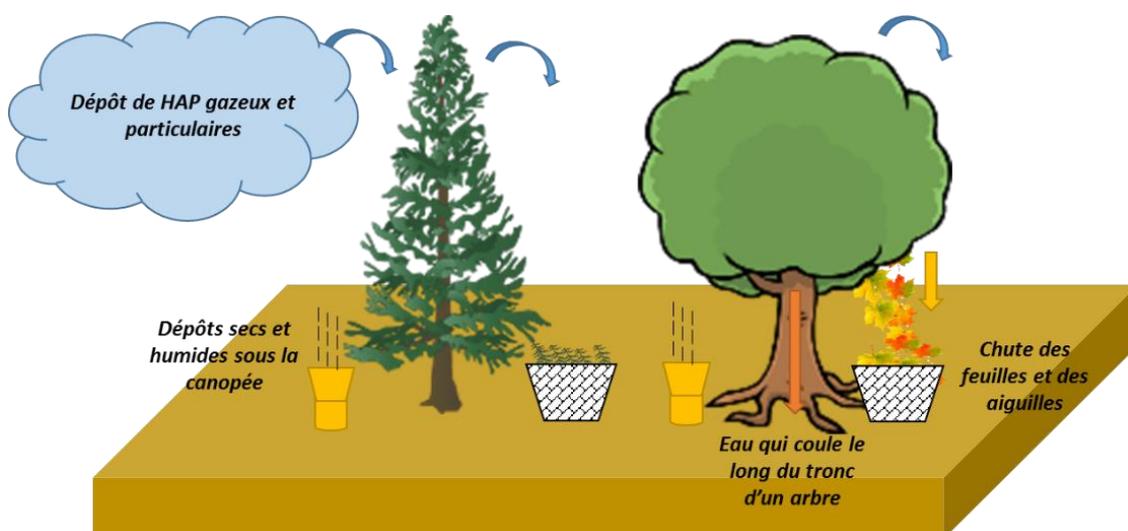


Figure V-2 : Processus de transfert de HAP atmosphériques vers les sols forestiers

Les flux de HAP associé aux dépôts secs et humides sous la canopée n'ont pas pu être quantifiés directement dans les sites d'étude. Une estimation de ce flux sera faite à partir des mesures réalisées sur le site de fond Creux Perrin (Carteret et al., 2015).

Le Tableau V-4 présente les flux du PHE, FLA et BghiP associés à la chute des feuilles et des aiguilles (F) et les flux associés aux dépôts secs et humides (TH) et les dépôts totaux (F + TH) sous le hêtre et l'épicéa sur le site Creux Perrin. P_F et P_{TH} représentent, respectivement, la proportion de flux F et TH par rapport aux dépôts totaux. Elles sont calculées selon l'Équation V-4 et l'Équation V-5 :

$$\text{Équation V-4} \quad P_F = \frac{F}{\text{Dépôts totaux}} \times 100$$

$$\text{Équation V-5} \quad P_{TH} = \frac{TH}{\text{Dépôts totaux}} \times 100$$

	($\mu\text{g.m}^2.\text{an}^{-1}$)	PHE	FLA	BghiP	$\Sigma 3$ [HAP]
Hêtre	F	1,75 ± 0,12	0,62 ± 0,04	0,16 ± 0,01	2,53 ± 0,17
	(P _F)	(50 ± 3,4%)	(24 ± 1,6%)	(80 ± 5%)	(40 ± 2,7%)
	TH	1,73 ± 0,29	2,00 ± 1,12	0,04 ± 0,06	3,77 ± 1,47
	(P _{TH})	(50 ± 8,3%)	(76 ± 42,7%)	(20 ± 30%)	(60 ± 23,3%)
	Dépôts totaux	3,48 ± 0,41	2,62 ± 1,16	0,2 ± 0,04	6,3 ± 1,61
Épicéa commun	F	3,16 ± 0,26	2,04 ± 0,17	0,5 ± 0,04	5,7 ± 0,47
	(P _F)	(81 ± 6,6%)	(84 ± 7,0%)	(98 ± 7,8%)	(83 ± 6,9%)
	TH	0,76 ± 0,1	0,39 ± 0,08	0,01 ± 0,01	1,16 ± 0,19
	(P _{TH})	(19 ± 2,6%)	(16 ± 3,2%)	(2,0 ± 2,0%)	(17 ± 2,8%)
	Dépôts totaux	3,92 ± 0,36	2,43 ± 0,24	0,51 ± 0,03	6,86 ± 0,63

Tableau V-4 : Flux des HAP (PHE, FLA et BghiP) apporté par les feuilles et les aiguilles (F), les dépôts secs et humides (TH) et les dépôts totaux (F + TH) sur le site Creux Perrin

Dans la forêt dominée par le hêtre, le PHE est transféré au sol de façon égale par les feuilles et les dépôts secs et humides. Le FLA est transféré majoritairement par les dépôts secs et humides alors que le BghiP est transféré majoritairement par les feuilles et les aiguilles. Le flux de la somme des trois HAP montre qu'ils sont majoritairement transférés par les dépôts secs et humides. A contrario, les trois HAP dans la forêt dominée par l'épicéa sont majoritairement transférés au sol par les aiguilles (83 ± 6,9%).

Dans la forêt de Solling, Matzner et al. (1981) ont quantifié les flux du FLA et du BghiP sous les forêts dominées par le hêtre et l'épicéa (Tableau V-5). Le flux du PHE n'a pas été quantifié.

	($\mu\text{g.m}^2.\text{an}^{-1}$)	FLA	BghiP	$\Sigma 2$ HAP
Hêtre	F	71 ± 7	24 ± 3	95 ± 10
	(P _F)	(51 ± 5%)	(28 ± 4%)	(46 ± 5%)
	TH	58 ± 10	52 ± 6	110 ± 16
	(P _{TH})	(42 ± 7%)	(62 ± 7%)	(53 ± 8%)
	Dépôts totaux	130 ± 12	76 ± 7	206 ± 19
Épicéa commun	F	184 ± 20	52 ± 8	236 ± 28
	(P _F)	(68 ± 7%)	(44 ± 7%)	(61 ± 7%)
	TH	88 ± 13	66 ± 14	154 ± 27
	(P _{TH})	(32 ± 5%)	(56 ± 12%)	(39 ± 7%)
	Dépôts totaux	272 ± 24	118 ± 16	390 ± 40

Tableau V-5 : Flux du FLA et du BghiP apporté par les feuilles et les aiguilles (F), les dépôts secs et humides (TH) et les dépôts totaux (F + TH) dans la forêt de Solling (d'après Matzner et al. (1981))

Matzner et al. (1981) ont trouvé que le FLA est transféré majoritairement par les aiguilles sous la forêt d'épicéa alors qu'il est transféré de façon égale par les feuilles et les dépôts secs et humides sous la forêt de hêtre. Quant au BghiP, et contrairement à ce qui a été trouvé sur le site Creux Perrin, il est transféré majoritairement par les dépôts secs et humides sous la forêt de hêtre alors qu'il est transféré de façon égale par les aiguilles et les dépôts secs et humides sous la forêt d'épicéa. Cette différence entre les deux études pourrait être due aux conditions climatiques, telles que la présence ou l'absence des précipitations avant l'échantillonnage. Une fraction des particules déposées à la surface de la feuille qui fixe les HAP pourrait être éliminée de la feuille par de fortes précipitations (Srogi, 2007).

Le site Creux Perrin est un site de fond, les échantillons prélevés dans ce site ont été analysés selon le même protocole analytique des échantillons des quatorze sites d'étude. De plus, c'est une étude récente. Les données du site Creux Perrin seront donc utilisées pour estimer les flux des HAP associés aux dépôts secs et humides dans les sites d'étude en faisant l'hypothèse qu'il n'existe pas de différence statistique significative entre les flux des différents sites d'étude et le site Creux Perrin. Gocht et al. (2007a) ont montré que la variabilité spatiale du flux annuel de HAP entre deux sites forestiers ruraux de topographies différentes est négligeable. De plus, aucune corrélation n'a pu être établie entre les flux des HAP et la hauteur des précipitations.

Les flux des HAP dans les dépôts secs et humides dans les forêts de feuillus et de résineux (Tableau V-6) sont calculés selon l'Équation V-6 :

$$\text{Équation V-6} \quad TH = \frac{P_{TH} \times F}{P_F}$$

Sites d'étude	($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$)	1993/1995	1996/1998	1999/2001	2005/2007	2009/2011
	$F_{3\text{HAP}}$	12 ± 7	11 ± 1	10 ± 1	8 ± 5	8 ± 3
Feuillus	$TH_{3\text{HAP}}$	18 ± 6	17 ± 2	14 ± 2	13 ± 6	11 ± 3
	Dépôts totaux	30 ± 13	28 ± 3	24 ± 3	22 ± 10	19 ± 7
	$F_{3\text{HAP}}$	40 ± 18	30 ± 12	21 ± 9	19 ± 10	11 ± 4
Résineux	$TH_{3\text{HAP}}$	9 ± 4	7 ± 3	5 ± 2	4 ± 2	2 ± 1
	Dépôts totaux	48 ± 22	37 ± 15	26 ± 11	24 ± 12	13 ± 5

Tableau V-6 : Flux estimés des HAP (PHE, FLA et BghiP) apportés par les feuilles et les aiguilles (F), les dépôts secs et humides (TH) et les dépôts totaux (F + TH) des sites d'étude

Les flux annuels des HAP associés aux dépôts secs et humides varient, en moyenne, de $18 \pm 6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ à $11 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ et de $9 \pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ à $2 \pm 1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ entre 1993 et 2011 dans la forêt de feuillus et la forêt de résineux, respectivement. Dans toutes les périodes, le flux des HAP dans les dépôts totaux ne semble pas être influencé par le type d'essence forestière (test de Student, $p \text{ value} > 0,05$). La forêt (dans les sites de fond) pourrait donc exercer un rôle de filtre indépendamment de la nature d'essence forestière.

En résumé, le flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles pourrait dépendre du type d'essence forestière. Sa proportion par rapport aux dépôts totaux dépend du HAP. La proportion des flux des HAP associés aux dépôts secs et humides peut s'élever jusqu'à 60% dans les forêts de feuillus, d'où la nécessité de quantifier ces types de dépôts sous la canopée. La forêt des sites de fond pourrait exercer un rôle de filtre à HAP, et ce, indépendamment de la nature d'essence forestière.

II. Stock des HAP dans les sols forestiers

II.1. Horizons organiques

II.1.1. Calcul de stock

Le stock des HAP dans les couches organiques (Figure V-3) est calculé selon l'Équation V-7 :

Équation V-7
$$S_{3HAP} = C \times M$$

Où : S_{3HAP} est le stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) ($\mu\text{g}/\text{m}^2$).
 C est la concentration des HAP dans la couche ($\mu\text{g}/\text{g ps}$).
 M est la masse de la litière sèche par unité de surface (g/m^2).

II.1.2. Niveau de stock des HAP

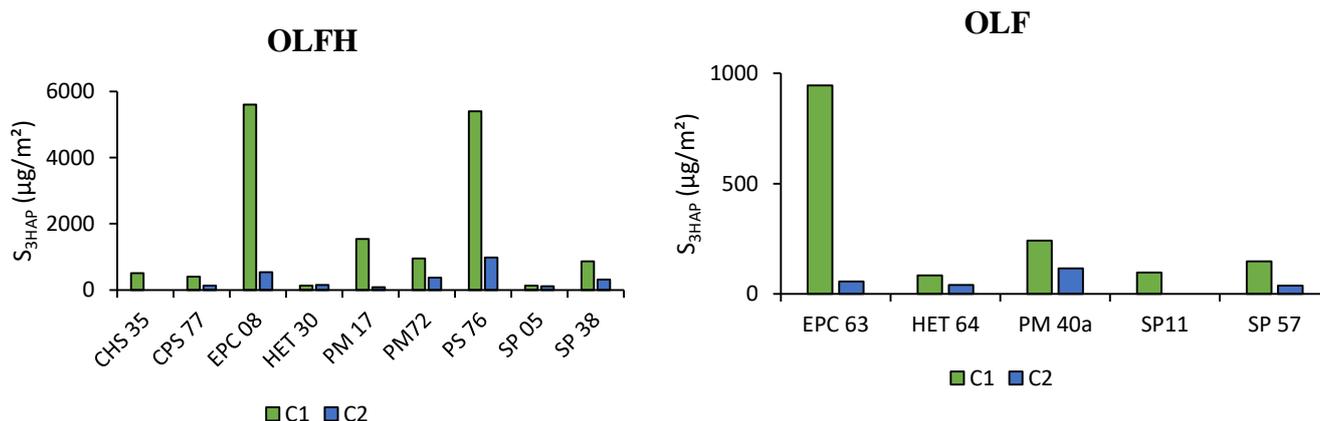


Figure V-3 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques OLFH et OLF pendant les campagnes C1 et C2 (le stock des placettes HET64 et PM72 pendant la campagne C2 représente, respectivement, le stock des couches OL et OLH)

Les sites EPC08, EPC63, PM17 et PS76 présentent des stocks de HAP très élevés pendant C1 comparés aux autres placettes, non seulement à cause de la concentration des HAP très élevée (à l'exception du site EPC63) par rapport aux autres sites, mais aussi à cause d'une masse de litière sèche par unité de surface qui est aussi élevée ($4851 \text{ g}/\text{m}^2$, $6197 \text{ g}/\text{m}^2$, $4477 \text{ g}/\text{m}^2$ et $6530 \text{ g}/\text{m}^2$ pendant C1 pour EPC08, EPC63, PM17 et PS76, respectivement, contre $1980 \text{ g}/\text{m}^2$, $1023 \text{ g}/\text{m}^2$, $8223 \text{ g}/\text{m}^2$ et $2751 \text{ g}/\text{m}^2$ pendant C2).

Les données de stock des HAP pendant les campagnes C1 et C2 sont présentées dans le Tableau V-7. Les données des placettes EPC08, EPC63, PM17 et PS76 sont exclues.

Campagne	S _{3HAP} (µg/m ²)	OLFH	OLF
C1	Moyenne ± écart type	498 ± 350	142 ± 72
	Minimum	130 (SP05)	89 (HET64)
	Maximum	949 (PM72)	241 (PM40a)
C2	Moyenne ± écart type	196 ± 119	70 ± 40
	Minimum	88 (PM17)	38 (SP57)
	Maximum	374 (PM72)	115 (PM40a)

Tableau V-7 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques OLFH et OLF pendant les campagnes C1 et C2

Il n'existe pas de différence statistique significative de stock des HAP entre C1 et C2 pour OLFH et OLF (test de Student, p value > 0,05). Cependant, la dispersion autour de la moyenne est plus faible pendant la campagne 2. Il existe une variation significative des valeurs maximales de stock entre C1 et C2. Ce résultat provient de l'indisponibilité des données de la placette PM72 (dont la couche OF n'a pas été analysée) pour la deuxième campagne. Cette placette présente des couches organiques de type mor, d'où un stock des HAP élevé pendant C1.

Il n'existe pas de différence statistique significative de stock des HAP entre les forêts de résineux et les forêts de feuillus (test de Student, p value > 0,05). Le stock des HAP dans les couches organiques ne semble pas être influencé par le type d'essence forestière. Matzner et al. (1981) ont trouvé des résultats différents. Les couches organiques de la forêt dominée par l'épicéa commun (résineux) contenaient deux fois plus de stock du FLA et du BghiP que celles de la forêt dominée par le hêtre. Ceci a été attribué aux dépôts totaux plus importants sous la forêt dominée par l'épicéa.

II.2. Horizons organo-minéraux

II.2.1. Calcul de stock

Le stock des HAP dans les horizons organo-minéraux (Figure V-4) est calculé selon l'Équation V-8 :

Équation V-8
$$S_{3HAP} = C \times \rho \times (1 - fc) \times d$$

Où : S_{3HAP} est le stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) (1000 µg/m²).

C est la concentration des HAP (1000 µg/kg ps).

ρ est la masse volumique de la couche (kg/m³).

fc est la fraction en éléments grossiers (cailloux, graviers, pierres, blocs, etc.).

d est l'épaisseur de l'horizon (m).

II.2.2. Stock des HAP

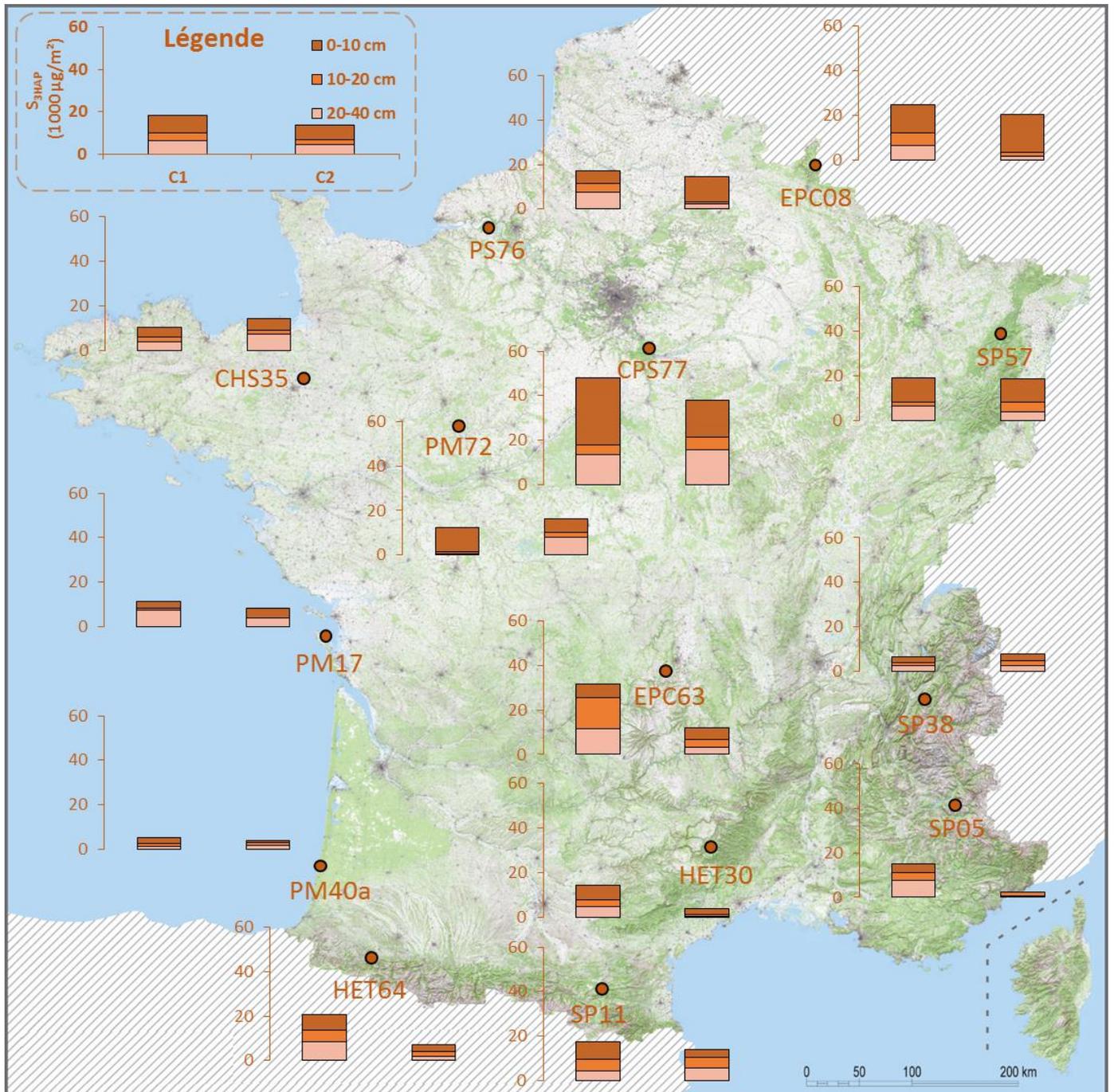


Figure V-4 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales pendant les deux campagnes C1 et C2

Le Tableau V-8 récapitule les données de stock des HAP pour chaque campagne et chaque profondeur.

Campagne	S_{3HAP} (1000 µg/m²)	0 – 10 cm	10 – 20 cm	20 – 40 cm	0 – 40 cm
	Moyenne ± écart type	8,2 ± 7,2	3,8 ± 3,3	6,1 ± 3,6	18,1 ± 11,1
C1	Minimum	2,2 (PM40a)	1 (PM17)	1,3 (PM40a)	4,9 (PM40a)
	Maximum	30,3 (CPS77)	13,7 (EPC63)	13,3 (CPS77)	48,0 (CPS77)
	Moyenne ± écart type	6,9 ± 5,2	2,4 ± 1,7	4,2 ± 4	13,4 ± 9,1
C2	Minimum	1,1 (PM40a)	<LD (PM17)	0,4 (HET30)	3,6 (HET30)
	Maximum	16,9 (EPC08)	5,8 (SP11)	15,8 (CPS77)	37,8 (CPS77)

Tableau V-8 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2

Il n'existe pas de différence statistique significative de la moyenne des stocks des HAP entre C1 et C2 (test de Student, p value > 0,05). Seule la placette CPS77 présente un stock des HAP significativement plus élevé que les autres placettes dans les deux campagnes (ANOVA suivi par le test HSD de Tukey, p value < 0,05). Ceci pourrait être dû à sa proximité de Paris et ses banlieues ainsi qu'à une centrale thermique à charbon.

Les dix premiers centimètres contiennent $44 \pm 18\%$ et $49 \pm 18\%$ du stock total des HAP des horizons organo-minéraux pendant les campagnes C1 et C2, respectivement. Les couches superficielles des horizons organo-minéraux sont donc les couches les plus contaminées en HAP. En effet, ces couches sont en contact direct avec les couches organiques qui reçoivent, de façon continue, les HAP atmosphériques des dépôts secs et humides et des feuilles et des aiguilles. De plus, elles contiennent le stock de Corg le plus élevé parmi les couches organo-minérales : $46 \pm 9\%$ et $45 \pm 16\%$ du stock total des horizons organo-minéraux pendant C1 et C2, respectivement.

III. Stock des HAP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier

Pour étudier la répartition des HAP dans l'ensemble de l'écosystème forestier, le stock et la proportion du HAP (PHE, FLA et BghiP) et du Corg dans chaque compartiment (feuilles et aiguilles (végétation) de six mois, horizons organiques et horizons organo-minéraux) constituant un système d'un hectare sont calculés (Figure V-5). Ainsi, la proportion du Corg et du HAP dans un compartiment par rapport à la totalité de l'écosystème forestier est calculée selon l'Équation V-9 :

Équation V-9
$$P_i = \frac{S_i}{ST_i} \times 100$$

Où : i est le Corg ou le HAP (PHE, FLA ou BghiP).

P_i est la proportion du Corg ou du HAP dans le compartiment.

S_i est le stock du Corg ou du HAP dans ce même compartiment (la somme du stock des couches OL, OF et OH pour les couches organiques et la somme du stock des profondeurs 0 - 10 cm, 10 - 20 cm et 20 - 40 cm pour les couches organo-minérales).

ST_i est la somme de stock de Corg ou du HAP dans les trois compartiments (végétation, horizons organiques et horizons organo-minéraux).

Pour pouvoir comparer le stock total dans les couches organiques (OL, OF et OH) et non pas la moyenne des stocks de ces couches, les données de la campagne 2 sont utilisées.

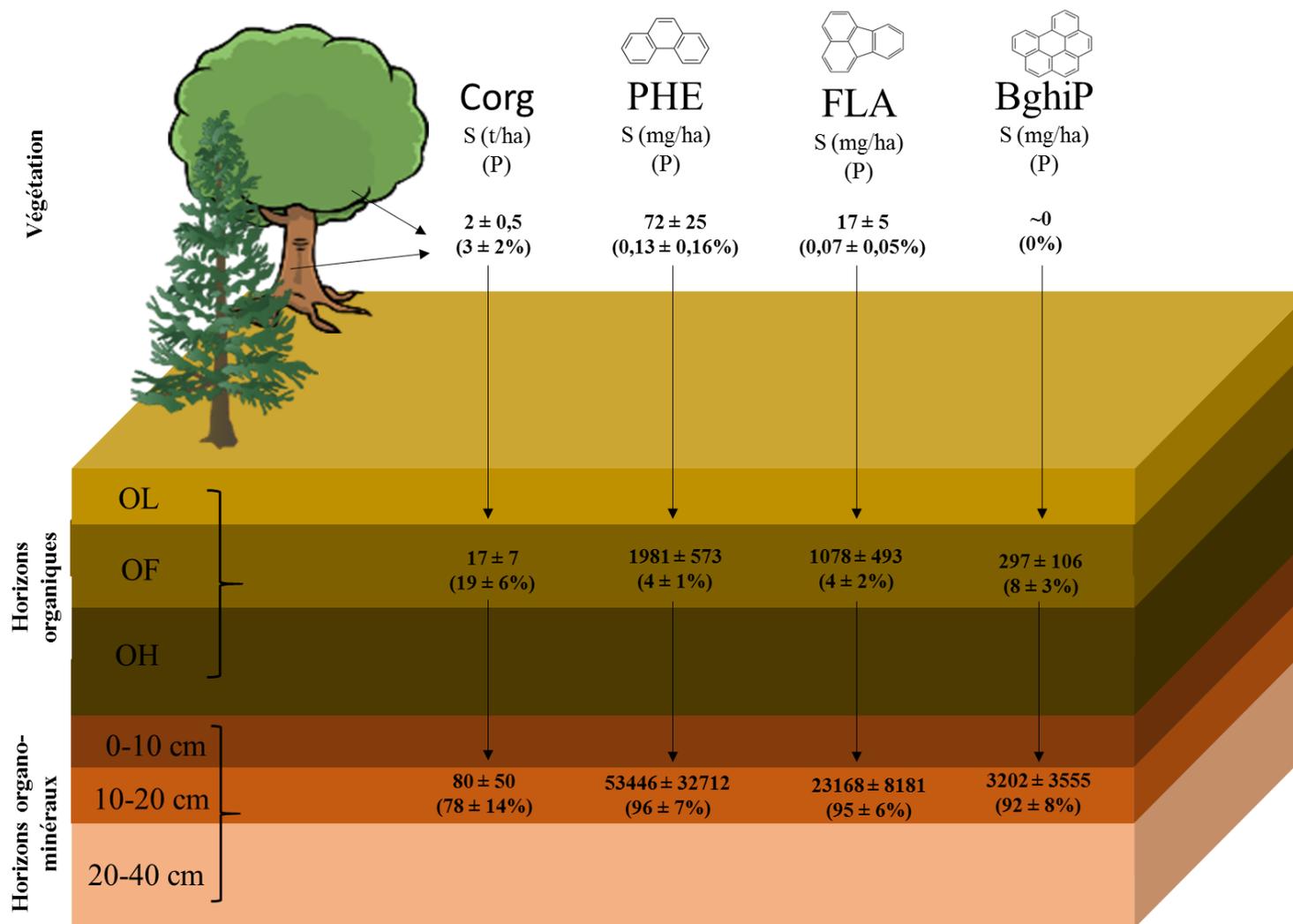


Figure V-5 : Stock et proportion de Corg, PHE, FLA et BghiP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier

La répartition des stocks des trois HAP entre les différents compartiments de l'écosystème forestier est corrélable avec celle du Corg (Figure V-6). Les stocks les plus élevés de Corg et des trois HAP se trouvent dans les horizons organo-minéraux. Ils constituent donc le puits principal de HAP dans l'écosystème forestier.

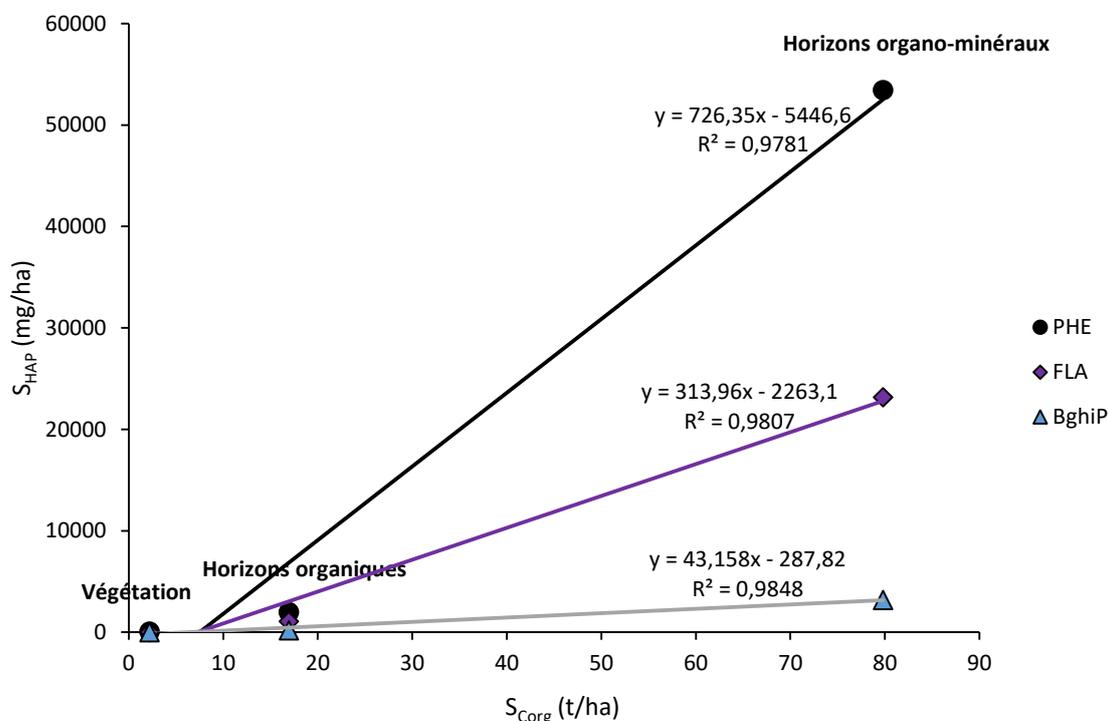


Figure V-6 : Variation du stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) en fonction du stock de Corg dans l'écosystème forestier

Howsam et al. (2001) ont trouvé des résultats similaires dans la forêt Meathop en Angleterre (Tableau V-9). Les HAP sont majoritairement concentrés dans la couche (OH + 0 - 5 cm) qui contient plus de 96% de leur quantité totale dans l'ensemble de l'écosystème forestier.

	% Corg	% PHE	% FLA	% BghiP
Feuilles	6,3	0,34	0,16	0,030
OL + OF	1,2	3,7	2,3	1,2
OH + 0 - 5 cm	92	96	98	99

Tableau V-9 : Proportion de Corg, PHE, FLA et BghiP dans la forêt Meathop

Les litières des sites d'étude inclus dans le calcul (Figure V-5) sont de type mull et moder. Les données des placettes pour lesquelles la litière est de type mor ne sont pas disponibles pour la campagne 2 pour les raisons suivantes : les couches OF (PM72) et OH (PM40a) n'ont pas été analysées. La placette PS76 est sous l'influence de sources proches de HAP. La placette PM17 présente des concentrations des HAP dans les couches organo-minérales inférieures aux limites de détection. Pour connaître la répartition du PHE, FLA et BghiP dans une placette pour laquelle la litière est de type mor (donc qui présente un stock des HAP élevé dans les couches organiques) les données de la placette PM72 de la campagne 1 sont utilisées. La proportion

(Tableau V-10) de Corg et du chaque HAP dans chaque compartiment a été calculée selon l'Équation V-9 avec la seule différence que S_i représente la moyenne des stocks des HAP de trois couches organiques ou la moyenne des stocks des HAP de trois couches organo-minérales.

	P_{Corg}	P_{PHE}	P_{FLA}	P_{BghiP}
Aiguilles	4%	0%	0%	0%
Couches organiques	34%	23%	14%	21%
Couches organo-minérales	62%	76%	86%	79%

Tableau V-10 : Répartition de Corg, PHE, FLA et BghiP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier de la placette PM72

Les proportions de Corg et du chaque HAP sur la placette PM72 dont la litière est de type mor sont deux à trois fois plus élevées dans les couches organiques par rapport à celles des placettes de types mull et moder. Les couches organo-minérales contiennent toutefois toujours la proportion la plus élevée du HAP et de Corg dans l'ensemble de l'écosystème forestier.

En résumé, le stock des HAP dans les sols forestiers des sites de fond ne semble pas dépendre du type d'essence forestière. Le stock le plus important des HAP se trouve dans les horizons organo-minéraux avec une accumulation majoritaire dans les dix premiers centimètres. Les horizons organo-minéraux du sol sont donc le puits principal des HAP atmosphériques dans les écosystèmes forestiers.

IV. Temps de résidence des HAP dans les sols forestiers

Pour calculer le temps de résidence des HAP dans les sols forestiers (couches organiques et couches organo-minérales), trois hypothèses sont posées :

- Le flux de HAP dans les dépôts totaux ne varie pas temporellement
- Les mécanismes de dissipation des HAP (dégradation et lixiviation) sont négligeables
- Seuls les dépôts atmosphériques de HAP sont considérés, aucune autre source de HAP n'est prise en compte

Les temps de résidence du PHE, FLA et BghiP (Tableau V-11) sont calculés selon l'Équation V-10 :

$$\text{Équation V-10} \quad T = \frac{S}{DT}$$

Où : T est le temps de résidence (année).

S est la moyenne des stocks des HAP dans les couches organiques ou organo-minérales (mg.m^{-2}) (Figure V-5).

DT est le flux des HAP dans les dépôts totaux ($\text{mg.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$) (Tableau V-6).

	Couches	PHE	FLA	BghiP
T (année)	OL + OF + OH	12 ± 3	18 ± 8	60 ± 21
	0 – 40 cm	323 ± 198	391 ± 138	649 ± 721

Tableau V-11: Temps de résidence des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les sols forestiers des sites d'étude

Les temps de résidence des HAP dans les couches organiques sont de quelques dizaines d'années alors qu'ils peuvent s'élever à des centaines (PHE, FLA) et un millier d'années (BghiP) dans les couches organo-minérales. Le temps de résidence semble augmenter avec l'augmentation du poids moléculaire des HAP, il est d'autant plus important que le HAP est lourd.

Howsam et al. (2001) et Gocht et al. (2007b) ont trouvé les mêmes tendances, respectivement, dans la forêt Meathop en Angleterre, et les deux forêts allemandes (forêt Schonbuch et Forêt-Noire) (Tableau V-12).

	Couches	PHE	FLA	BghiP	Référence
T (année)	OH + 0 – 5 cm	3 ± 1	11 ± 4	24 ± 2	Howsam et al. (2001)
	0 – 55 cm ^a	98 ± 36	125 ± 111	506 ± 148	Gocht et al. (2007b)
	0 – 44 cm ^b	85 ± 71	148 ± 76	104 ± 37	

Tableau V-12 : Temps de résidence des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans la forêt Meathop, la forêt Schonbuch (a) et la Forêt-Noire (b)

Les valeurs de temps de résidence dans les deux forêts allemandes sont comparables à celles trouvées dans les sites RENECOFOR de cette étude. Ces valeurs sont néanmoins supérieures

aux temps de résidence mesurés dans la forêt Meathop par Howsam et al. (2001). La différence des valeurs entre les différentes études est due à plusieurs raisons :

- 1- Gocht et al. (2007b) précisent que la méthode d'échantillonnage ne couvre pas d'une manière représentative la quantité des aiguilles qui tombent à cause de l'utilisation d'un nombre limité de petits collecteurs. Les flux des HAP associés à la chute des aiguilles sont donc sous-estimés.
- 2- Dans la forêt Meathop, les valeurs de temps de résidence des HAP sont calculées, non pas par rapport à des flux des HAP mesurés directement dans les dépôts totaux, mais par rapport à des flux estimés à partir des mesures de stocks des HAP dans les couches organiques entre deux périodes différentes.
- 3- Dans cette étude, les valeurs de flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles sont estimées à partir des concentrations des HAP des feuilles et des aiguilles échantillonnées directement sur l'arbre (et non pas après sénescence de ces dernières). Ils sont donc probablement sous-estimés. De plus, les flux des HAP dans les dépôts totaux ne sont que des estimations faites à partir des flux des HAP associés à la chute des feuilles et des aiguilles. Il existe donc une incertitude non négligeable à prendre en considération. De plus, le stock de HAP dans les sols forestiers est considéré comme le résultat d'un dépôt de HAP pour lequel le flux ne varie pas temporellement sur plusieurs années. Cependant, le flux des HAP dans les dépôts totaux est en diminution continue depuis 1993. Les valeurs de temps de résidence, calculées à partir des valeurs de stock et de flux des HAP de la période 2005/2007, sont donc probablement surestimées. Il est ainsi difficile d'interpréter correctement les valeurs des temps de résidence calculées pour chaque HAP.

Malgré les limitations liées aux incertitudes des valeurs estimées des temps de résidence, ce calcul permet de caractériser le comportement des HAP dans les couches organiques et les couches organo-minérales du sol vis-à-vis de leurs propriétés physico-chimiques.

Les temps de résidence des HAP présents dans les couches organiques sont moins longs que ceux des couches organo-minérales. Les couches organiques représentent un réservoir temporaire de HAP. Les HAP les plus lixiviés et les plus solubles (PHE) se mobilisent vers les couches les plus profondes du sol et les HAP les moins solubles et qui sont fortement adsorbés sur la matière organique des couches organiques (BghiP) finissent par s'incorporer, plus ou moins rapidement, dans les couches organo-minérales (par bioturbation). Les couches organo-minérales ne représentent pas seulement le puits principal de HAP dans l'écosystème forestier, elles constituent également le compartiment principal qui intègre l'historique de la pollution en HAP de la forêt.

Les tendances des valeurs trouvées montrent bien que le comportement et la persistance des HAP dans les couches organiques et les couches organo-minérales dépendent de leurs propriétés physico-chimiques.

Le PHE, de faible poids moléculaire, contient trois cycles benzéniques et présente un coefficient de partage octanol-eau relativement plus faible que ceux du FLA et du BghiP. Il peut donc plus facilement être dissipé (lixivié ou dégradé), d'où un temps de résidence plus court.

Le BghiP présente une affinité plus importante avec la matière organique (MO) (du fait de son caractère hydrophobe et du nombre élevé des cycles benzéniques), la liaison BghiP-MO est donc moins réversible. Le BghiP est moins sensible aux mécanismes de dissipation comme la

lixiviation et la dégradation, d'où un temps de résidence long. Le BghiP est le HAP le plus persistant de cette étude.

En résumé, la différence entre les valeurs des temps de résidence des HAP dans les sols forestiers calculées entre les différentes études dépend de la méthodologie de quantification des quantités de HAP atmosphériques transférés au sol. Le temps de résidence des HAP dans les sols forestiers dépend de leurs propriétés physico-chimiques, notamment celles qui décrivent leur capacité à être lixiviés (solubilité ou K_{OW}), dégradés (nombre de cycles benzéniques) et leur affinité avec la matière organique (K_{OW} ou K_{OC}).

V. Conclusion

Dans ce chapitre, les flux des HAP associés à la chute des feuilles et des aiguilles des sites d'étude ont été quantifiés. L'âge des aiguilles analysées (aiguilles de l'année) a limité la capacité à quantifier, précisément, le flux des HAP associé à la chute des aiguilles dans les forêts de résineux.

Le flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles dépendait du type d'essence forestière (pendant les deux premières périodes). Le temps d'exposition des aiguilles à l'atmosphère est plus long que celui des feuilles, d'où une accumulation plus importante de HAP dans les essences de type résineux. Pendant les trois dernières périodes (de 1999 à 2011), des changements environnementaux (notamment la diminution de la concentration atmosphérique des HAP) semblent limiter l'accumulation importante des HAP dans les aiguilles de trois ans.

Le flux annuel des HAP associé aux dépôts totaux varie, en moyenne, de $36 \pm 19 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en 1993/1995 à $10 \pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{an}^{-1}$ en 2009/2011, d'où une diminution de deux tiers de la quantité de HAP atmosphériques transférés aux sols forestiers entre 1993 et 2011.

La répartition des HAP entre les différents compartiments étudiés de l'écosystème forestier n'est pas uniforme. Elle suit la même tendance que celle du carbone organique. Le contenu de carbone organique semble être le facteur principal contrôlant le piégeage des HAP par les différents compartiments de l'écosystème forestier. Plus de 80% de carbone organique (et donc du HAP) se trouvent dans les couches organo-minérales du sol.

La répartition des HAP au sein des couches organo-minérales n'est pas non plus uniforme. Les couches superficielles contiennent le stock des HAP le plus élevé. Dans cette étude, les dix premiers centimètres des couches organo-minérales contenaient presque 50% de la totalité du stock des HAP de la profondeur 0-40 cm.

Les couches organo-minérales constituent donc le puits principal des HAP dans l'écosystème forestier. Elles intègrent l'historique de la pollution en HAP de la forêt.

Les valeurs des temps de résidence des HAP dans les couches organiques et organo-minérales sont probablement surestimées. Ces valeurs renseignent toutefois sur le comportement des HAP dans les sols forestiers. Le PHE présente le temps de résidence le moins long dans les couches organiques et les couches organo-minérales. Il est donc le HAP le moins persistant. Ses propriétés physico-chimiques lui confèrent une mobilité plus importante entre les différents compartiments que les autres HAP. Contrairement au PHE, le BghiP est le HAP le plus persistant. Il est moins exposé aux mécanismes de dissipation, d'où un temps de résidence plus élevé. Le devenir des HAP dans les sols forestiers dépend de leur capacité à être lixiviés (solubilité ou K_{ow}), dégradés (nombre de cycles benzéniques) et de leur affinité avec la matière organique (K_{ow} ou K_{oc}).

Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de cette étude était de déterminer le rôle de la forêt dans l'interception des HAP atmosphériques et leur transfert aux sols forestiers. Pour parvenir à cet objectif, quatorze sites d'étude forestiers, suivis par le réseau RENECOFOR, ont été choisis. L'évolution spatiale et temporelle (entre 1993 et 2011) des quantités des HAP fixés par la canopée (feuilles et aiguilles de six mois) a été étudiée. Les stocks des HAP dans les sols forestiers (horizons organiques et horizons organo-minéraux) ont été quantifiés pendant deux campagnes : C1 (1992 à 1995) et C2 (2007 à 2012). Ainsi, la répartition des HAP entre les différents compartiments de l'écosystème forestier a été étudiée tout en mettant en évidence les paramètres contrôlant leur piégeage et leur dynamique. Quatorze HAP ont été quantifiés. Cependant, seuls les résultats du PHE, FLA et BghiP ont été interprétés et discutés.

A. La végétation : feuilles et aiguilles

L'examen des profils des HAP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude du réseau RENECOFOR montre que le PHE est le HAP le plus abondant. Il contribue jusqu'à $76 \pm 1\%$ de la somme des trois HAP (PHE, FLA et BghiP). Il est également le HAP le plus abondant parmi les quatorze HAP analysés. Les profils des HAP dans les feuilles et les aiguilles étaient similaires à ceux de l'atmosphère des sites de fond français et européens.

Les sites d'étude sont des sites faiblement contaminés en HAP. La concentration moyenne de la $\sum 3$ [HAP] dans la végétation des sites RENECOFOR étudiés varie de 59 ± 23 ng/g ps en 1993/1995 à 21 ± 7 ng/g ps en 2009/2011.

Dans l'état des traitements statistiques réalisés, l'influence de différents paramètres environnementaux (altitude, longitude, latitude, population et facteurs météorologiques) sur la quantité des HAP piégés n'a pas pu être mise en évidence. La source de pollution atmosphérique ne semble donc pas être locale. Les aiguilles et les feuilles des sites d'étude représentent donc une pollution atmosphérique transportée sur de moyennes à longues distances. Cependant, certains sites présentent des pics de concentrations des HAP dans des périodes spécifiques, qui font probablement suite à des événements ponctuels émetteurs de HAP.

La baisse de la concentration des HAP dans la végétation (64% de réduction entre 1993 et 2011) est induite par une baisse de la concentration des HAP dans l'atmosphère. Cette baisse de concentration est cohérente avec la baisse des quantités des HAP émis par différentes sources sur le territoire métropolitain français. La canopée semble donc être un bon outil pour retracer des informations de la qualité de l'air, d'où son utilité dans la rétro-observation environnementale.

Grâce aux mesures des concentrations des HAP dans des échantillons de trèfles en Angleterre, une diminution des concentrations des HAP dans la végétation depuis le milieu du XXème a pu être mise en évidence. Ceci traduit l'effet de la réglementation visant à limiter l'émission des HAP dans l'atmosphère.

Enfin, il a été estimé que la forêt française pourrait piéger entre $2,1 \pm 0,08\%$ et $5,2 \pm 0,21\%$ de la quantité des quatorze HAP émis dans l'atmosphère.

Cependant, l'étude du piégeage des HAP par la végétation arborée a été limitée à cause de certaines conditions d'échantillonnage :

- L'absence de gradient latitudinal de la concentration des HAP dans la végétation pourrait être due à une résolution d'échantillonnage limitée par la taille du pays. Pour observer de tels gradients, il semble être important d'échantillonner un nombre suffisant de forêts sur une échelle plus grande que celle de la France.
- Pour mettre en évidence la variation des quantités des HAP piégés par la végétation en fonction de l'altitude, il serait intéressant de prélever des échantillons des feuilles et des aiguilles selon un gradient altitudinal sur le même site forestier.
- L'échantillonnage des aiguilles et des feuilles, qui a été réalisé une seule fois par an, n'a pas permis d'étudier la variation saisonnière des concentrations des HAP. Une comparaison des quantités des HAP piégés par la végétation pendant les différentes saisons n'était donc pas faisable. Une étude portant sur une année entière pourrait être intéressante afin d'étudier le piégeage des HAP par les différentes essences forestières en fonction de la variation de deux paramètres importants : la concentration atmosphérique des HAP et la température.
- L'étude de l'accumulation des HAP en fonction de l'âge des aiguilles n'a pas été possible dans la mesure où seules les aiguilles de l'année ont été échantillonnées. Il est ainsi difficile de conclure quant au comportement des aiguilles à accumuler des HAP face à de longs temps d'exposition à l'atmosphère et selon différentes espèces résineuses.
- Enfin, il est à noter que l'estimation de la quantité des HAP piégés par la végétation et la quantification de l'efficacité du piégeage de ces HAP par la végétation doit être faite avec précaution. La séparation de la surface forestière en terrain industriel, urbain, rural, et site de fond semble nécessaire. Ainsi, l'analyse des aiguilles et des feuilles localisées à proximité des sites industriels et urbains et des sources de HAP est nécessaire afin d'estimer la totalité de la masse des HAP piégés par la végétation française. De plus, les quantités des HAP piégés par les feuilles et les aiguilles des différents peuplements constituant la forêt française doivent être similaires.

B. Les sols forestiers : horizons organiques et horizons organo-minéraux

La variation de la concentration des HAP entre les différentes placettes pourrait dépendre du type d'humus. Les trois types d'humus (mull, moder et mor) ont des taux différents de dégradation. Le type mor, présente la vitesse de dégradation la plus faible. Il accumule donc une quantité élevée de matière organique et donc de HAP. L'influence du type d'essence forestière sur la concentration des HAP dans les couches organiques était masquée par la variation due au type d'humus forestier.

La composition en HAP dans les couches organiques a été dominée, en général, par le PHE. Il est suivi par le FLA et le BghiP. La concentration moyenne des HAP des trois couches OL, OF et OH varie de 123 ± 70 ng/g ps pendant C1 à 104 ± 30 ng/g ps pendant C2.

L'échantillonnage séparé des trois couches OL, OF et OH a permis l'étude de la distribution verticale des HAP en termes de concentrations et de composition. La concentration des HAP montre une tendance à augmenter d'OL à OF et d'OF à OH à cause de la différence entre la vitesse de dégradation de la matière organique végétale et celle des HAP. Les taux

d'accumulation des différents HAP entre les couches organiques dépendent de la persistance des HAP et de leur capacité à être lixiviés ou dégradés.

Le transfert du PHE et du FLA entre les couches organiques d'une part, et entre les couches organiques et les couches organo-minérales d'autre part, semble dépendre de leurs propriétés physico-chimiques, plus particulièrement de leur coefficient de partage octanol-eau K_{OW} . La lixiviation du PHE par rapport au FLA est facilitée par une solubilité plus importante dans l'eau et un plus petit K_{OW} .

Le BghiP est moins sensible aux mécanismes de dégradation et de lixiviation par rapport au PHE et au FLA, d'où une accumulation importante de ce HAP dans la couche OH par rapport aux couches OL et OF. Il pourrait être transféré vers les couches organo-minérales selon ses propriétés physico-chimiques ou par bioturbation dans les sols par une communauté d'organismes permettant une dégradation suffisamment active.

La composition en HAP dans les couches organo-minérales était dominée, sur tous les sites, par le PHE, suivi par le FLA et le BghiP. La concentration des trois HAP dans les dix premiers centimètres varie de 110 ± 82 ng/g ps pendant C1 à 96 ± 73 ng/g ps pendant C2.

Le piégeage des HAP par les couches organo-minérales est régi par le contenu de carbone organique. Ce dernier paramètre a pu expliquer, en partie, la variation de la concentration des HAP entre les placettes et la distribution verticale des HAP entre les différentes profondeurs du sol. Les HAP s'accumulent préférentiellement dans les dix premiers centimètres du sol, tout comme le carbone organique.

Néanmoins, la diffusion des HAP des couches superficielles vers les couches plus profondes dépend également de leurs propriétés physico-chimiques. Le PHE, qui présente une valeur de K_{OW} relativement faible et une solubilité aqueuse plus élevée que le FLA et le BghiP, est plus facilement transféré vers les couches les plus profondes, indépendamment du contenu en carbone organique. A l'inverse, le FLA et le BghiP, présentant des valeurs de K_{OW} plus importantes et des solubilités aqueuses plus faibles, sont principalement accumulés dans les couches organo-minérales superficielles.

Suite à la réduction des concentrations des HAP dans l'atmosphère, seul le PHE présente une diminution significative de concentration dans les couches organo-minérales entre C1 et C2 (47% de réduction). Il présente donc un temps de résidence plus court que celui du FLA et du BghiP.

Enfin, des recommandations sont faites pour étudier plus complètement le comportement des HAP dans les couches organiques et organo-minérales :

- Pour étudier de manière plus ciblée l'influence de la variabilité temporelle de la concentration des HAP dans les couches organiques, il est important de choisir des sites dont les forêts ont le même type d'humus. Il serait ainsi possible d'étudier l'influence de certains paramètres sur la concentration des HAP comme le type d'essence forestière. De plus, la quantité des HAP fixés par la couche OL reflète la contamination en HAP la plus récente. L'échantillonnage séparé des couches OL, OF et OH, lorsqu'il est possible, est donc indispensable.
- Pour étudier plus précisément l'accumulation des HAP avec la dégradation de la matière organique, il pourrait être intéressant d'étudier les cinétiques de dégradation de la

matière organique tout en quantifiant les HAP dans les couches organiques. En outre, ceci pourrait permettre de quantifier les flux des HAP atmosphériques transférés vers les couches organo-minérales via les couches organiques.

- Le transfert du PHE, ou des autres HAP légers, vers les couches les plus profondes doit être étudié. Ainsi, la qualité des eaux souterraines, en particulier dans les systèmes karstiques, devrait être surveillée.

C. Flux et stock des HAP : dynamique des HAP dans les écosystèmes forestiers

Les flux des HAP associés à la chute des feuilles et des aiguilles dépendaient, pendant les deux premières périodes, du type d'espèce forestière. Les aiguilles présentent des temps d'exposition à l'atmosphère plus longs que les feuilles, elles ont donc pu piéger plus de HAP. Pendant les trois dernières périodes (de 1999 à 2011), les flux des HAP dans les feuilles et les aiguilles étaient similaires. Ceci pourrait être dû à des changements environnementaux (notamment la diminution de la concentration des HAP dans l'atmosphère) qui ont limité l'apport des HAP atmosphériques vers les aiguilles.

Grâce à des mesures réalisées sur un autre site de fond français dit du « Creux Perrin », les flux des HAP dans les dépôts secs et humides et les flux des HAP dans les dépôts totaux ont pu être estimés. Les flux des HAP dans les dépôts totaux pourraient être indépendants du type d'essence forestière pour toutes les périodes. Il semble donc que la forêt, des sites de fond, exerce un rôle de filtre, indépendamment du type d'essence forestière. Ceci a été confirmé par la quantification des stocks des HAP dans les sols forestiers. Ces derniers sont indépendants du type d'essence forestière.

Le contenu en carbone organique est le facteur principal qui contrôle le piégeage et la répartition des HAP dans les différents compartiments constituant l'écosystème forestier. Ainsi, les horizons organo-minéraux semblent constituer le puits principal des HAP dans l'écosystème forestier, et ce, indépendamment du type d'humus et donc du contenu en matière organique dans les horizons organiques.

Les estimations des flux des HAP dans les dépôts totaux ont permis de calculer les temps de résidence des HAP dans les couches organiques et organo-minérales. Il est à noter que ces temps de résidence sont surestimés et sont accompagnés d'une incertitude importante. Néanmoins, il a été possible de montrer que les temps de résidence des HAP dans les couches organiques et organo-minérales dépendent des propriétés physico-chimiques des HAP et de leur capacité à être lixiviés et dégradés. Le PHE, plus facilement lixivié et dégradé, présente des temps de résidence plus courts que ceux du FLA et du BghiP. Le BghiP s'adsorbe fortement sur la matière organique du sol, sa désorption est donc moins réversible. De plus, c'est le HAP le moins lixivié et le moins dégradé de cette étude, il est donc très persistant. Les sols forestiers piègent donc différemment les HAP en fonction des propriétés physico-chimiques de ces derniers. Les couches organo-minérales peuvent être considérées comme des réservoirs temporaires des HAP légers tels que le PHE, tandis qu'ils agissent comme des puits quasi permanents pour les HAP lourds tels que le BghiP.

Pour une étude plus complète, permettant une quantification plus précise des flux des HAP et des temps de résidence, il sera indispensable dans un travail futur de :

- Prélever directement les feuilles et les aiguilles qui tombent suite à la sénescence pour mieux estimer le flux des HAP associé à la chute des feuilles et des aiguilles.
- Quantifier, à partir de mesures, les flux des HAP dans les dépôts secs et humides pour les différents types de forêts (résineux et feuillus). Ainsi, en remplissant ces deux conditions, il sera possible de calculer les flux des HAP dans les dépôts totaux et les temps de résidence réels des HAP dans les couches organiques et organo-minérales du sol.
- Les mécanismes de lixiviation, volatilisation et dégradation des HAP dans des conditions naturelles, mériteraient d'être étudiés plus en détail afin de déterminer les conditions optimales permettant le recyclage des HAP dans les écosystèmes forestiers.

Pour résumer, le cycle biogéochimique des HAP dans l'écosystème forestier débute lors du piégeage des HAP par les feuilles et les aiguilles. Les HAP se répartissent ensuite dans l'ensemble de l'écosystème forestier en fonction de leurs propriétés physico-chimiques.

Le rôle de la végétation, qui semble être limité par certains facteurs (âge de l'aiguille, distance à la source, etc.), ne s'arrête pas lorsque les feuilles et les aiguilles tombent de l'arbre. La végétation continue d'agir comme un puits de HAP même après sénescence en formant des couches organiques à l'interface de l'atmosphère et des couches organo-minérales. La végétation joue donc un rôle fondamental en enrichissant les sols de matière organique qui a une forte capacité à fixer les HAP.

Les figures suivantes résument les résultats de cette étude pour le PHE, le FLA et le BghiP. Les valeurs présentées dans les figures correspondent à :

Dans l'air :

- La contribution du HAP à la somme de la concentration des trois HAP

Dans la végétation :

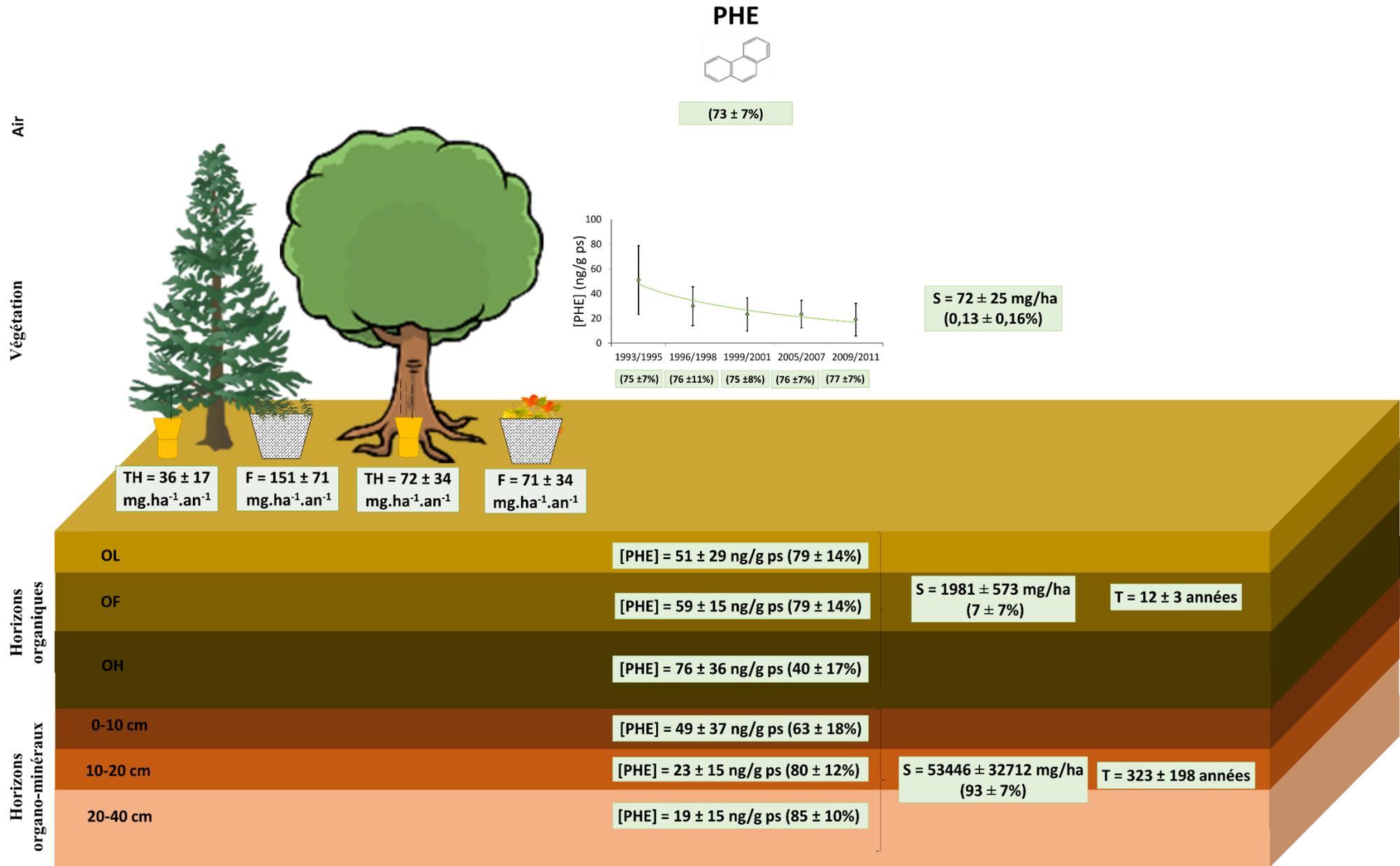
- La variation temporelle de la concentration du HAP ([HAP]) entre 1993 et 2011. Les valeurs entre les parenthèses représentent la contribution du HAP à la somme de la concentration des trois HAP.
- Le stock du HAP (S) dans les aiguilles et les feuilles de six mois pendant 2005/2007. Les valeurs entre parenthèses représentent la proportion du HAP dans la végétation par rapport à l'ensemble de l'écosystème forestier.

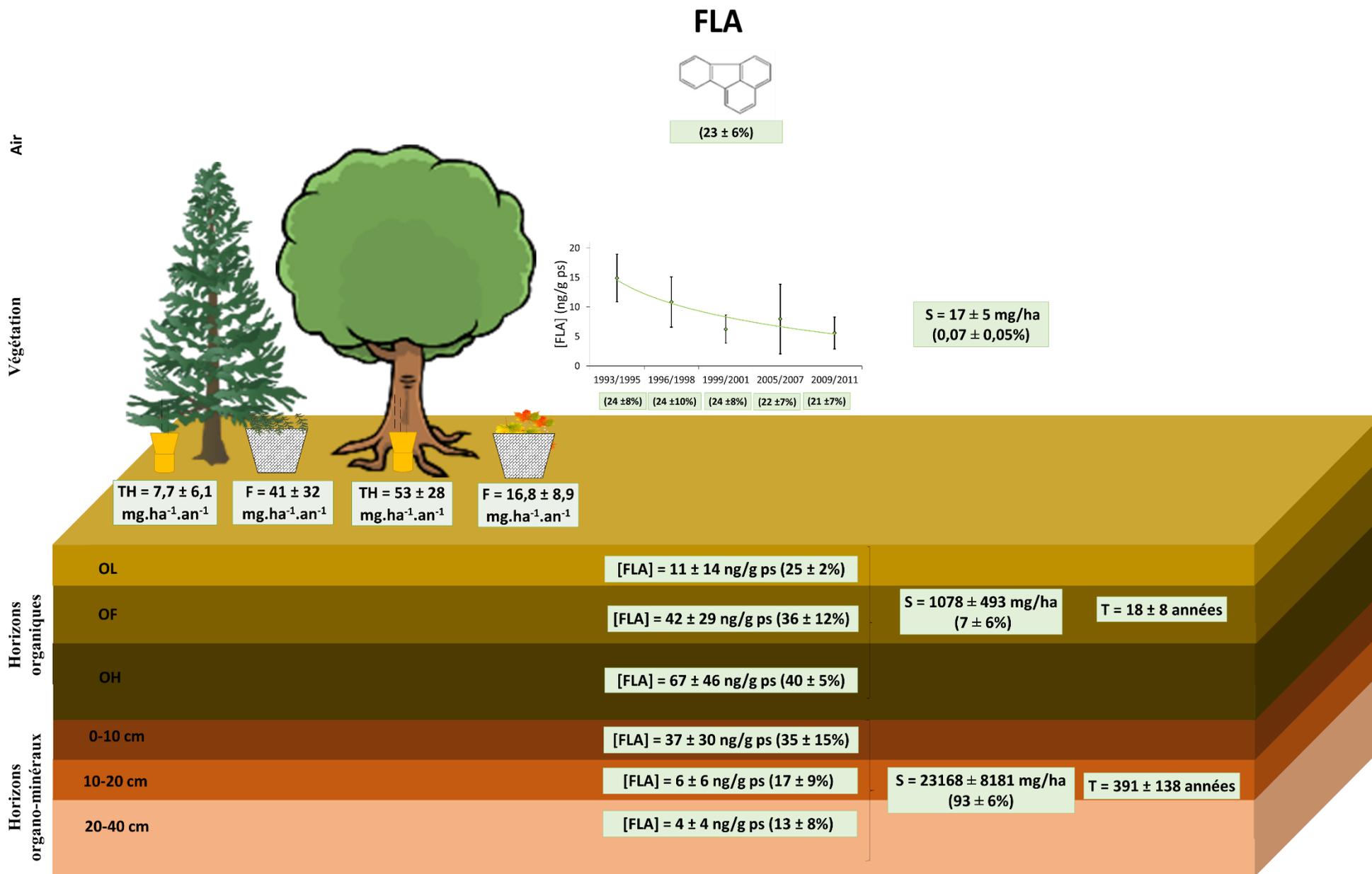
Dans le sol :

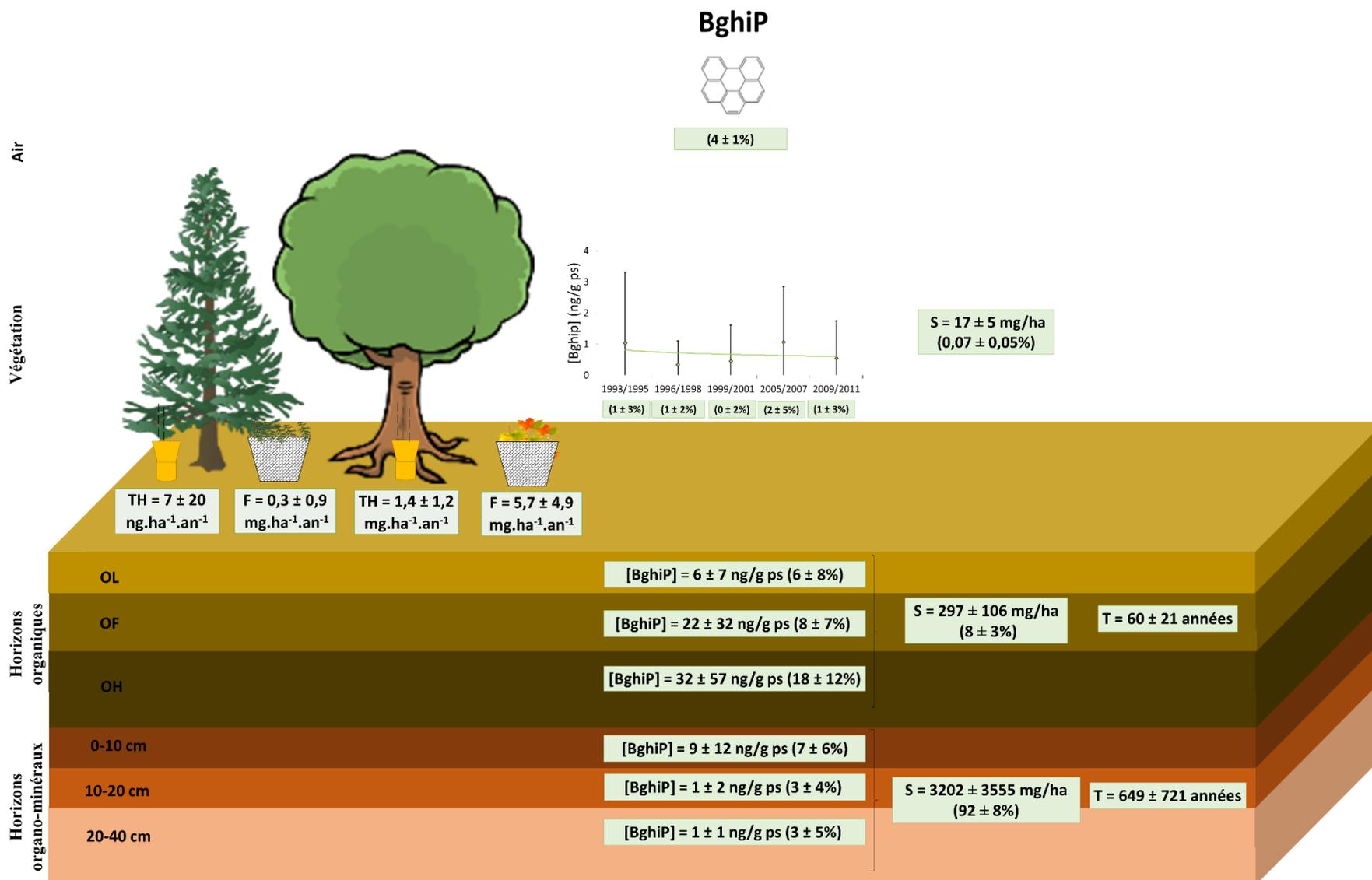
- La concentration du HAP ([HAP]) dans les horizons organiques et horizons organo-minéraux pendant C2. Les valeurs entre parenthèses représentent la contribution du HAP à la somme de la concentration des trois HAP.
- Le stock du HAP (S) dans les horizons organiques et horizons organo-minéraux pendant C2. Les valeurs entre parenthèses représentent la proportion du HAP (en pourcentage) dans les horizons organiques et les horizons organo-minéraux par rapport à l'ensemble de l'écosystème forestier.
- Les temps de résidence du HAP dans les horizons organiques et horizons organo-minéraux.

Entre l'air, la végétation et le sol :

- Les flux du HAP associés à la chute des feuilles et des aiguilles (F) pendant 2005/2007.
- Les flux du HAP associés aux dépôts secs et humides (TH) pendant 2005/2007.







Bibliographie

- Aamot, E., Steinnes, E., Schmid, R., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Norwegian forest soils: Impact of long range atmospheric transport. *Environ. Pollut.* 92, 275–280.
- Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M., 2015. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: Source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egypt. J. Pet.* doi:10.1016/j.ejpe.2015.03.011
- Allen, J.O., Dookeran, N.M., Smith, K.A., Sarofim, A.F., Taghizadeh, K., Lafleur, A.L., 1996. Measurement of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Associated with Size-Segregated Atmospheric Aerosols in Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1023–1031. doi:10.1021/es950517o
- Amigo, J.M., Ratola, N., Alves, A., 2011. Study of geographical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons using pine needles. *Atmos. Environ.* 45, 5988–5996.
- Andersson, F., 2005. *Coniferous Forests*. Elsevier.
- Armbruster, D.A., Pry, T., 2008. Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation. *Clin. Biochem. Rev.* 29, S49–S52.
- Arpin, P., David, J.-F., Guittonneau, G.-G., Kilbertus, G., Vannier, G., Ponge, J.-F., 1986. Influence du peuplement forestier sur la faune et la microflore du sol et des humus. II. Microbiologie et exp'ériences au laboratoire. *Revue d'Ecologie et de Biologie du Sol* 2, 119–153.
- Ashman, M., Puri, G., 2013. *Essential Soil Science: A Clear and Concise Introduction to Soil Science*. John Wiley & Sons.
- Augusto, S., Máguas, C., Matos, J., Pereira, M.J., Branquinho, C., 2010. Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: A comparison with soil, air and pine needles. *Environ. Pollut.* 158, 483–489.
- Baize, D., Girard, M.-C., 2008. *Référentiel pédologique*.
- Bakker, M.I., 2000. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to plants = Atmosferische depositie van semi-vluchtige organische verbindingen op planten: proefschrift. s.n.], Netherlands.
- Barber, J.L., Kurt, P.B., Thomas, G.O., Kerstiens, G., Jones, K.C., 2002. Investigation into the importance of the stomatal pathway in the exchange of PCBs between air and plants. *Environ. Sci. Technol.* 36, 4282–4287.
- Barber, J.L., Thomas, G.O., Kerstiens, G., Jones, K.C., 2004. Current issues and uncertainties in the measurement and modelling of air–vegetation exchange and within-plant processing of POPs. *Environ. Pollut., Persistent Organic Pollutants* 128, 99–138.
- Belis, C.A., Offenthaler, I., Uhl, M., Nurmi-Legat, J., Bassan, R., Jakobi, G., Kirchner, M., Knoth, W., Kräuchi, N., Levy, W., Magnani, T., Moche, W., Schramm, K.-W., Simončič, P., Weiss, P., 2009. A comparison of Alpine emissions to forest soil and spruce needle loads for persistent organic pollutants (POPs). *Environ. Pollut., Persistent Organic Pollutants in Mountainous Areas* 157, 3185–3191.
- Belis, C.A., Offenthaler, I., Weiss, P., 2011. *Organic Xenobiotics and Plants, Plant Ecophysiology*. Peter Schröder; Christopher D. Collins, Dordrecht.
- Bengtsson, G., Zerhouni, P., 2003. Effects of carbon substrate enrichment and DOC concentration on biodegradation of PAHs in soil. *J. Appl. Microbiol.* 94, 608–617.
- Besse-Deleaval, J., 2013. *Dynamique des micro-polluants semi-volatils : transferts à l'interface sol-air*. Université Grenoble Alpes.

- Böhme, F., Welsch-Pausch, K., McLachlan, M.S., 1999. Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants: Field Measurements of Interspecies Variability. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1805–1813.
- Brethes, A., Ulrich, E., 1997. RENECOFOR - Caractéristiques pédologiques des 102 peuplements du réseau. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques.
- Brorström-Lundén, E., Löfgren, C., 1998. Atmospheric fluxes of persistent semivolatile organic pollutants to a forest ecological system at the Swedish west coast and accumulation in spruce needles. *Environ. Pollut.* 102, 139–149.
- Bruzzoniti, M.C., Fungi, M., Sarzanini, C., 2010. Determination of EPA's priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking waters by solid phase extraction-HPLC. *Anal. Methods* 2, 739–745. doi:10.1039/B9AY00203K
- Bu, Q.W., Zhang, Z.H., Lu, S., He, F.P., 2009. Vertical distribution and environmental significance of PAHs in soil profiles in Beijing, China. *Environ. Geochem. Health* 31, 119–131. doi:10.1007/s10653-008-9171-z
- Bucheli, T.D., Blum, F., Desauls, A., Gustafsson, Ö., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere* 56, 1061–1076.
- Cabal, C., Gatigno, C., 2005. Définitions et implications du concept de voiture propre - Office Parlementaire d'Evaluation Des choix Scientifiques et Technologiques. Assemblée Nationale.
- Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.-J., Caballero, G., Barceló, D., Jones, K.C., 2011. Ubiquitous Net Volatilization of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soils and Parameters Influencing Their Soil-Air Partitioning. *Environ. Sci. Technol.* 45, 4740–4747.
- Callén, M.S., López, J.M., Iturmendi, A., Mastral, A.M., 2013. Nature and sources of particle associated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the atmospheric environment of an urban area. *Environ. Pollut., Selected Papers from Urban Environmental Pollution 2012* 183, 166–174.
- Carteret, M., Savoye, L., Perrette, Y., Poulenard, J., Malet, E., Fanget, P., Naffrechoux, E., 2015. Airborne PAH transfer into soils. A comparison study in karstic mountain forests.
- Chapin, F.S., Matson, P.A., Vitousek, P.M., 2011. Geology, Soils, and Sediments, in: *Principles of Terrestrial Ecosystem Ecology*. Springer New York, New York, NY, pp. 63–90. doi:10.1007/978-1-4419-9504-9_3
- Chiapusio, G., Pujol, S., Toussaint, M.L., Badot, P.M., Binet, P., 2007. Phenanthrene toxicity and dissipation in rhizosphere of grassland plants (*Lolium perenne* L. and *Trifolium pratense* L.) in three spiked soils. *Plant Soil* 294, 103–112. doi:10.1007/s11104-007-9234-4
- Chiou, C.T., McGroddy, S.E., Kile, D.E., 1998. Partition Characteristics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soils and Sediments. *Environ. Sci. Technol.* 32, 264–269.
- Choi, S.-D., 2014. Time trends in the levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in pine bark, litter, and soil after a forest fire. *Sci. Total Environ.* 470–471, 1441–1449.
- Cooper, B.J., 1983. Durability of platinum-containing automotive exhaust control catalysts. *Platin. Met. Rev.* 27, 146–155.
- Cousins, I.T., Gevao, B., Jones, K.C., 1999. Measuring and modelling the vertical distribution of semivolatile organic compounds in soils. I: PCB and PAH soil core data. *Chemosphere* 39, 2507–2518.
- Cousins, I.T., Jones, K.C., 1998. Air–soil exchange of semi-volatile organic compounds (SOCs) in the UK. *Environ. Pollut.* 102, 105–118.

- Croise, L., Cluzeau, C., Ulrich, E., Lanier, M., Gomez, A., 1999. RENECOFOR - Interprétation des analyses foliaires réalisées dans les 102 peuplements du réseau de 1993 à 1997 et premières évaluations interdisciplinaires. Office National des Forêts, Département Recherche et Développement.
- Cuny, D., Rzepka, M.-A., Van Haluwyn, C., 2008. Introduction à la biosurveillance végétale et fongique de la qualité de l'air, concept et intérêt. *Spectra Analyse* 31–35.
- De Nicola, F., Baldantoni, D., Alfani, A., 2014. PAHs in decaying *Quercus ilex* leaf litter: Mutual effects on litter decomposition and PAH dynamics. *Chemosphere* 114, 35–39.
- De Nicola, F., Claudia, L., Maria Vittoria, P., Giulia, M., Anna, A., 2011. Biomonitoring of PAHs by using *Quercus ilex* leaves: Source diagnostic and toxicity assessment. *Atmos. Environ.* 45, 1428–1433.
- De Nicola, F., Maisto, G., Prati, M.V., Alfani, A., 2005. Temporal variations in PAH concentrations in *Quercus ilex* L. (holm oak) leaves in an urban area. *Chemosphere* 61, 432–440.
- Demircioglu, E., Sofuoglu, A., Odabasi, M., 2011. Atmospheric Concentrations and Phase Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Izmir, Turkey. *CLEAN - Soil Air Water* 39, 319–327.
- Desalme, D., Binet, P., Bernard, N., Gilbert, D., Toussaint, M.-L., Chiapusio, G., 2011. Atmospheric phenanthrene transfer and effects on two grassland species and their root symbionts: A microcosm study. *Environ. Exp. Bot.* 71, 146–151. doi:10.1016/j.envexpbot.2010.11.009
- Desaules, A., Ammann, S., Blum, F., Brändli, R.C., Bucheli, T.D., Keller, A., 2008. PAH and PCB in soils of Switzerland—status and critical review. *J. Environ. Monit.* 10, 1265.
- Di Guardo, A., Zaccara, S., Cerabolini, B., Acciarri, M., Terzaghi, G., Calamari, D., 2003. Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source. *Chemosphere* 52, 789–797.
- Dove, H., Mayes, R., Freer, M., 1996. Effects of species, plant part, and plant age on the n-alkane concentrations in the cuticular wax of pasture plants. *Aust. J. Agric. Res.* 47, 1333–1347.
- Earl, N., Great Britain, Environment Agency, 2003. Review of the fate and transport of selected contaminants in the soil environment. Environment Agency, Bristol.
- El Harrak, R., Calull, M., Marcé, R.M., Borrull, F., 1998. Influence of the Organic Solvent in On-Line Solid Phase Extraction for the Determination of PAHs by Liquid Chromatography and Fluorescence Detection. *J. High Resolut. Chromatogr.* 21, 667–670. doi:10.1002/(SICI)1521-4168(19981201)21:12<667::AID-JHRC667>3.0.CO;2-R
- European Environment Agency technical report, 2013. European Union emission inventory report 1990–2011 under the UNECE convention on Long-range Transboundary Air Pollution (LRTAP) (No. 10/2013).
- Fernández, P., Grimalt, J.O., 2003. On the global distribution of persistent organic pollutants. *Chim. Int. J. Chem.* 57, 514–521.
- Finizio, A., Mackay, D., Bidleman, T., Harner, T., 1997. Octanol-air partition coefficient as a predictor of partitioning of semi-volatile organic chemicals to aerosols. *Atmos. Environ.* 31, 2289–2296. doi:10.1016/S1352-2310(97)00013-7
- Fischer, R., Lorenz, Martin, Ferretti, Marco, Granke, Oliver, Mues, Volker, König, Nils, Convention on Long Range Transboundary Air Pollution, Johann Heinrich von Thünen Institut, 2010. ICP forests manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests international co-operative programme on assessment and monitoring of air pollution effects on forests (ICP forests). Johann Heinrich von Thünen Inst., Inst. for World Forestry, Hamburg.

- Flonneau, M., 2016. Pot catalytique obligatoire en Europe [WWW Document]. *Encycl. Universalis*. URL <http://www.universalis.fr/encyclopedie/pot-catalytique-obligatoire-en-europe/> (accessed 4.8.16).
- Foan, L., Domercq, M., Bermejo, R., Santamaría, J.M., Simon, V., 2015. Mosses as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: Comparison with total deposition and evaluation of bioconcentration factors. A year-long case-study. *Chemosphere* 119, 452–458.
- Franzaring, J., van der Eerden, L.J.M., 2000. Accumulation of airborne persistent organic pollutants (POPs) in plants. *Basic Appl. Ecol.* 1, 25–30.
- Friedman, C.L., Selin, N.E., 2012. Long-range atmospheric transport of polycyclic aromatic hydrocarbons: a global 3-D model analysis including evaluation of Arctic sources. *Environ. Sci. Technol.* 46, 9501–9510.
- Galarneau, E., 2008. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmos. Environ.* 42, 8139–8149.
- Garrec, J.-P., Van Haluwyn, C., 2002. *Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. Concepts, méthodes et applications.* Tec et Doc - Lavoisier.
- Garrido, A., Jiménez-Guerrero, P., Ratola, N., 2014. Levels, trends and health concerns of atmospheric PAHs in Europe. *Atmos. Environ.* 99, 474–484.
- Gateuille, D., Evrard, O., Lefevre, I., Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Chevreuil, M., Mouchel, J.-M., 2014. Mass balance and decontamination times of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in rural nested catchments of an early industrialized region (Seine River basin, France). *Sci. Total Environ.* 470–471, 608–617.
- Girard, M.-C., Walter, C., Rémy, J.-C., Berthelin, J., Morel, J.-L., 2011. *Sols et environnement - 2e édition - Cours, exercices et études de cas - Livre+compléments en ligne: Cours, exercices corrigés et études de cas.* Dunod.
- Gocht, T., Klemm, O., Grathwohl, P., 2007a. Long-term atmospheric bulk deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rural areas of Southern Germany. *Atmos. Environ.* 41, 1315–1327.
- Gocht, T., Ligouis, B., Hinderer, T.M., Grathwohl, P., 2007b. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in rural soils based on mass balances at the catchment scale. *Environ. Toxicol. Chem. SETAC* 26, 591–600.
- Guggenberger, G., Pichler, M., Hartmann, R., Zech, W., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest soils: Mineral horizons. *Z. Für Pflanzenernähr. Bodenkd.* 159, 565–573.
- Halsall, C.J., Barrie, L.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Billeck, B.N., Lockhart, L., Rovinsky, F.Y., Kononov, E.Y., Pastukhov, B., 1997. Spatial and Temporal Variation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Arctic Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3593–3599. doi:10.1021/es970342d
- Halsall, C.J., Sweetman, A.J., Barrie, L.A., Jones, K.C., 2001. Modelling the behaviour of PAHs during atmospheric transport from the UK to the Arctic. *Atmos. Environ.* 35, 255–267.
- Harner, T., Bidleman, T.F., 1996. Measurements of Octanol–Air Partition Coefficients for Polychlorinated Biphenyls. *J. Chem. Eng. Data* 41, 895–899. doi:10.1021/je960097y
- Holoubek, I., Klánová, J., Jarkovský, J., Kubík, V., Helesic, J., 2007. Trends in background levels of persistent organic pollutants at Kosec observatory, Czech Republic.2) Part II. Aquatic and terrestrial environments 1996–2005. *J. Environ. Monit. JEM* 9, 564–571.
- Horstmann, M., McLachlan, M.S., 1998. Atmospheric deposition of semivolatile organic compounds to two forest canopies. *Atmos. Environ.* 32, 1799–1809.

- Horstmann, M., McLachlan, M.S., 1996. Evidence of a Novel Mechanism of Semivolatile Organic Compound Deposition in Coniferous Forests. *Environ. Sci. Technol.* 30, 1794–1796. doi:10.1021/es950931o
- Howsam, M., 1999. The role of woodland in the cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Lancaster University.
- Howsam, M., Jones, K.C., Ineson, P., 2001. Dynamics of PAH deposition, cycling and storage in a mixed-deciduous (*Quercus-Fraxinus*) woodland ecosystem. *Environ. Pollut.* 113, 163–176.
- Howsam, M., Jones, K.C., Ineson, P., 2000. PAHs associated with the leaves of three deciduous tree species. I— Concentrations and profiles. *Environ. Pollut.* 108, 413–424.
- Huang, W., Peng, P., 'an, Yu, Z., Fu, J., 2003. Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments. *Appl. Geochem.* 18, 955–972.
- Hundal, L.S., Thompson, M.L., Laird, D.A., Carmo, A.M., 2001. Sorption of Phenanthrene by Reference Smectites. *Environ. Sci. Technol.* 35, 3456–3461. doi:10.1021/es001982a
- Hung, H., Blanchard, P., Halsall, C.J., Bidleman, T.F., Stern, G.A., Fellin, P., Muir, D.C.G., Barrie, L.A., Jantunen, L.M., Helm, P.A., Ma, J., Konoplev, A., 2005. Temporal and spatial variabilities of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs), organochlorine (OC) pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Canadian Arctic: Results from a decade of monitoring. *Sci. Total Environ., Sources, Occurrence, Trends and Pathways of Contaminants in the Arctic* Bidleman S.I. 342, 119–144. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.12.058
- Hwang, H.-M., Wade, T.L., 2008. Aerial distribution, temperature-dependent seasonal variation, and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from the Houston metropolitan area, Texas, USA. *J. Environ. Sci. Health Part A* 43, 1243–1251. doi:10.1080/10934520802177771
- Hwang, H.-M., Wade, T.L., Sericano, J.L., 2003. Concentrations and source characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles from Korea, Mexico, and United States. *Atmos. Environ.* 37, 2259–2267.
- IFN, 2006. Un cinquième de la forêt française sous influence urbaine.
- ISO, E.N., 2005. norme européenne.
- Johnsen, A.R., de Liphay, J.R., Sørensen, S.J., Ekelund, F., Christensen, P., Andersen, O., Karlson, U., Jacobsen, C.S., 2006. Microbial degradation of street dust polycyclic aromatic hydrocarbons in microcosms simulating diffuse pollution of urban soil. *Environ. Microbiol.* 8, 535–545.
- Johnsen, A.R., Karlson, U., 2007. Diffuse PAH contamination of surface soils: environmental occurrence, bioavailability, and microbial degradation. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 76, 533–543.
- Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H., 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.* 133, 71–84.
- Jones, K.C., Sanders, G., Wild, S.R., Burnett, V., Johnston, A.E., 1992. Evidence for a decline of PCBs and PAHs in rural vegetation and air in the United Kingdom. *Nature* 356, 137–140.
- Kästner, M., Breuer-Jammali, M., Mahro, B., 1998. Impact of Inoculation Protocols, Salinity, and pH on the Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Survival of PAH-Degrading Bacteria Introduced into Soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 64, 359–362.
- Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M., 1997. Selective Chemical Extractants To Predict Bioavailability of Soil-Aged Organic Chemicals. *Environ. Sci. Technol.* 31, 214–217.

- Kerier, F., Schönherr, J., 1988. Permeation of lipophilic chemicals across plant cuticles: prediction from partition coefficients and molar volumes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 17, 7–12.
- Kim, Y.-J., Osako, M., 2003. Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil. *Chemosphere* 51, 387–395.
- Kinnersley, R.P., Shaw, G., Bell, J.N.B., Minski, M.J., Goddard, A.J.H., 1996. Loss of particulate contaminants from plant canopies under wet and dry conditions. *Environ. Pollut.* 91, 227–235.
- Klánová, J., Čupr, P., Baráková, D., Šeda, Z., Anděl, P., Holoubek, I., 2009. Can pine needles indicate trends in the air pollution levels at remote sites? *Environ. Pollut., Persistent Organic Pollutants in Mountainous Areas* 157, 3248–3254.
- Kömp, P., McLachlan, M.S., 1997. Interspecies variability of the plant/air partitioning of polychlorinated biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2944–2948.
- Koranda, M., Kaiser, C., Fuchslueger, L., Kitzler, B., Sessitsch, A., Zechmeister-Boltenstern, S., Richter, A., 2014. Fungal and bacterial utilization of organic substrates depends on substrate complexity and N availability. *FEMS Microbiol. Ecol.* 87, 142–152.
- Krauss, M., Wilcke, W., 2005. Persistent organic pollutants in soil density fractions: distribution and sorption strength. *Chemosphere* 59, 1507–1515.
- Krauss, M., Wilcke, W., Martius, C., Bandeira, A., Garcia, M., Amelung, W., 2005. Atmospheric versus biological sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a tropical rain forest environment. *Environ. Pollut.* 135, 143–154.
- Krauss, M., Wilcke, W., Zech, W., 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in forest soils: depth distribution as indicator of different fate. *Environ. Pollut.* 110, 79–88.
- Kuang, Y., Li, J., Hou, E., 2015. Lipid-content-normalized polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the xylem of conifers can indicate historical changes in regional airborne PAHs. *Environ. Pollut.* 196, 53–59.
- Lamichhane, S., Bal Krishna, K.C., Sarukkalige, R., 2016. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) removal by sorption: A review. *Chemosphere* 148, 336–353. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.01.036
- Lang, Q., Hunt, F., Wai, C.M., 2000. Supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from white pine (*Pinus strobus*) needles and its implications. *J. Environ. Monit.* 2, 639–644.
- Lassey, K.R., 1982. The interception and retention of aerosols by vegetation—I. The formulation of a filtration model. *Atmos. Environ.* 16, 13–24.
- LAURE, 1996. LOI n° 96-1236 du 30 décembre 1996 sur l'air et l'utilisation rationnelle de l'énergie, 96-1236.
- Lee, W.-M.G., Tsay, L.-Y., 1994. The partitioning model of polycyclic aromatic hydrocarbon between gaseous and particulate (PM 10 μ) phases in urban atmosphere with high humidity. *Sci. Total Environ.* 145, 163–171.
- Lehndorff, E., Schwark, L., 2004. Biomonitoring of air quality in the Cologne Conurbation using pine needles as a passive sampler—Part II: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). *Atmos. Environ.* 38, 3793–3808.
- Liao, X., Ma, D., Yan, X., Yang, L., 2013. Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in particle-size fractions of coking plant soils from different depth. *Environ. Geochem. Health* 35, 271–282.
- Lodovici, M., Akpan, V., Casalini, C., Zappa, C., Dolara, P., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in *Laurus nobilis* leaves as a measure of air pollution in urban and rural sites of Tuscany. *Chemosphere* 36, 1703–1712.

- Mackay, D., Shiu, W.Y., 1984. Physical-Chemical Phenomena and Molecular Properties, in: Brutsaert, W., Jirka, G.H. (Eds.), *Gas Transfer at Water Surfaces*, Water Science and Technology Library. Springer Netherlands, pp. 3–16. doi:10.1007/978-94-017-1660-4_1
- Maliszewska-Kordybach, B., 1999. Sources, concentrations, fate and effects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the environment. Part A: PAHs in air. *Pol. J. Environ. Stud.* 8, 131–136.
- Manzoni, S., Jackson, R.B., Trofymow, J.A., Porporato, A., 2008. The Global Stoichiometry of Litter Nitrogen Mineralization. *Science* 321, 684–686.
- Matzner, E., Hübner, D., Thomas, W., 1981. Content and storage of polycyclic aromatic hydrocarbons in two forested ecosystems in northern Germany. *Z. Für Pflanzenernähr. Bodenkd.* 144, 283–288. doi:10.1002/jpln.19811440307
- Matzner, F., 1984. Annual rates of deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in different forest ecosystems. *Water. Air. Soil Pollut.* 21, 425–434.
- Maxin, C. r., Kögel-Knabner, I., 1995. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter. *Eur. J. Soil Sci.* 46, 193–204.
- McLachlan, M.S., 1999. Framework for the Interpretation of Measurements of SOCs in Plants. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1799–1804.
- Meijer, S.N., Sweetman, A.J., Halsall, C.J., Jones, K.C., 2008. Temporal Trends of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the U.K. Atmosphere: 1991–2005. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3213–3218.
- Michalet, R., Gandoy, C., Cadel, G., Girard, G., Grossi, J.-L., Joud, D., Pache, G., 2001. Modes de fonctionnement d’humus des forêts sempervirentes des Alpes internes françaises. *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. III - Sci. Vie* 324, 59–70. doi:10.1016/S0764-4469(00)01261-0
- Moeckel, C., Nizzetto, L., Guardo, A.D., Steinnes, E., Freppaz, M., Filippa, G., Camporini, P., Benner, J., Jones, K.C., 2008. Persistent Organic Pollutants in Boreal and Montane Soil Profiles: Distribution, Evidence of Processes and Implications for Global Cycling. *Environ. Sci. Technol.* 42, 8374–8380. doi:10.1021/es801703k
- Moeckel, C., Nizzetto, L., Strandberg, B., Lindroth, A., Jones, K.C., 2009. Air–Boreal Forest Transfer and Processing of Polychlorinated Biphenyls. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5282–5289.
- Monteith, J.L., Unsworth, M.H., 1990. *Principles of Environmental Physics*. Butterworth-Heinemann.
- Morville, S., Delhomme, O., 2011. Seasonal and diurnal variations of atmospheric PAH concentrations between rural, suburban and urban areas. *Atmospheric Pollut. Res.*
- MTDA, 2010. Rapport de présentation de l’atlas relatif au risque incendie de forêt dans les Landes - Lot 1, 2, 3, 4.
- Müller, J.F., Hawker, D.W., McLachlan, M.S., Connell, D.W., 2001. PAHs, PCDD/Fs, PCBs and HCB in leaves from Brisbane, Australia. *Chemosphere* 43, 507–515.
- Muñoz, B., Albores, A., 2011. DNA damage caused by polycyclic aromatic hydrocarbons: mechanisms and markers. INTECH Open Access Publisher.
- Murphy, D.J., Buchan, R.M., Fox, D.G., 1984. Ambient Total Suspended Particulate Matter and Benzo (a) Pyrene Concentrations from Residential Wood Combustion in a Mountain Resort Community. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 45, 431–435. doi:10.1080/15298668491400052
- Nakajima, D., Yoshida, Y., Suzuki, J., Suzuki, S., 1995. Seasonal changes in the concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in azalea leaves and relationship to atmospheric concentration. *Chemosphere* 30, 409–418.

- Nam, J.J., Thomas, G.O., Jaward, F.M., Steinnes, E., Gustafsson, O., Jones, K.C., 2008. PAHs in background soils from Western Europe: Influence of atmospheric deposition and soil organic matter. *Chemosphere* 70, 1596–1602.
- Nikolaou, K., Masclat, P., Mouvier, G., 1984. Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere — A critical review. *Sci. Total Environ.* 32, 103–132.
- Nizzetto, L., Liu, X., Zhang, G., Komprdova, K., Komprda, J., 2014. Accumulation Kinetics and Equilibrium Partitioning Coefficients for Semivolatile Organic Pollutants in Forest Litter. *Environ. Sci. Technol.* 48, 420–428.
- Obrist, D., Zielinska, B., Perlinger, J.A., 2015. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U.S. remote forests. *Chemosphere* 134, 98–105.
- Ockenden, W.A., Steinnes, E., Parker, C., Jones, K.C., 1998. Observations on Persistent Organic Pollutants in Plants: Implications for Their Use as Passive Air Samplers and for POP Cycling. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2721–2726. doi:10.1021/es980150y
- Oishi, Y., 2013. Comparison of Pine Needles and Mosses as Bio-Indicators for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *J. Environ. Prot.* 04, 106–113. doi:10.4236/jep.2013.48A1013
- Owabor, C.N., Agarry, S.E., Ayodele, B.V., Udeh, I.S., Ehiosun, E., 2013. Comparative Study of the Adsorption and Desorption Behavior of Single and Multi-Ring Aromatics in Sediment Fractions. *Adv. Chem. Eng. Sci.* 03, 67–73. doi:10.4236/aces.2013.31007
- Pankow, J.F., 1987. Review and comparative analysis of the theories on partitioning between the gas and aerosol particulate phases in the atmosphere. *Atmospheric Environ.* 1967 21, 2275–2283.
- Park, K.S., Sims, R.C., Dupont, R.R., Doucette, W.J., Matthews, J.E., 1990. Fate of PAH compounds in two soil types: Influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environ. Toxicol. Chem.* 9, 187–195.
- Paterson, S., Mackay, D., Gladman, A., 1991. A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere* 23, 539–565.
- Paterson, S., Mackay, D., Tam, D., Shiu, W.Y., 1990. Uptake of organic chemicals by plants: A review of processes, correlations and models. *Chemosphere* 21, 297–331.
- Pereira, M. de S., 2004. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDD), dibenzofurans (PCDF) and polychlorinated biphenyls (PCB): main sources, environmental behaviour and risk to man and biota. *Quím. Nova* 27, 934–943. doi:10.1590/S0100-40422004000600018
- Perrette, Y., Poulenard, J., Durand, A., Quiers, M., Malet, E., Fanget, B., Naffrechoux, E., 2013. Atmospheric sources and soil filtering of PAH content in karst seepage waters. *Org. Geochem.* 65, 37–45.
- Piccardo, M.T., Pala, M., Bonaccorso, B., Stella, A., Redaelli, A., Paola, G., Valerio, F., 2005. *Pinus nigra* and *Pinus pinaster* needles as passive samplers of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Pollut.* 133, 293–301.
- Pichler, M., Guggenberger, G., Hartmann, R., Zech, W., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in different forest humus types. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 3, 24–31.
- Pies, C., Yang, Y., Hofmann, T., 2007. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in floodplain soils of the Mosel and Saar River. *J. Soils Sediments* 7, 216–222.
- Poirier, V., 2015. Mull, moder et mor: étude des formes d’humus et de leur classification. doi:10.13140/RG.2.1.4198.6009
- Ponce, R., Ulrich, E., Garnier, F., 1998. RENECOFOR - Essai de synthèse sur l’histoire des 102 peuplements du réseau.

- Ponette, Q., Ulrich, E., Brethes, A., Bonneau, M., Lanier, M., 1997. RENECOFOR - Chimie des sols dans les 102 peuplements du réseau. Office National des Forêts, Département des Recherches Techniques.
- Posada-Baquero, R., Ortega-Calvo, J.-J., 2011. Recalcitrance of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil contributes to background pollution. *Environ. Pollut. Barking Essex* 1987 159, 3692–3699. doi:10.1016/j.envpol.2011.07.012
- Raber, B., Kögel-Knabner, I., Stein, C., Klem, D., 1998. Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils. *Chemosphere* 36, 79–97.
- Rapport Airparif, 2013. Pollution atmosphérique au Benzo(a)pyrène et autres Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) - Cas de la région Ile-de-France. Association de surveillance de la qualité de l'air en Ile-de-France - Pôle Etudes.
- Rapport IGN, 2012. La forêt en chiffres et en cartes.
- Ratola, N., Alves, A., Lacorte, S., Barceló, D., 2012a. Distribution and sources of PAHs using three pine species along the Ebro River. *Environ. Monit. Assess.* 184, 985–999.
- Ratola, N., Amigo, J.M., Alves, A., 2010a. Comprehensive assessment of pine needles as bioindicators of PAHs using multivariate analysis. The importance of temporal trends. *Chemosphere* 81, 1517–1525.
- Ratola, N., Amigo, J.M., Alves, A., 2010b. Levels and Sources of PAHs in Selected Sites from Portugal: Biomonitoring with *Pinus pinea* and *Pinus pinaster* Needles. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 58, 631–647.
- Ratola, N., Amigo, J.M., Lacorte, S., Barceló, D., Psillakis, E., Alves, A., 2012b. Comparison of PAH Levels and Sources in Pine Needles from Portugal, Spain, and Greece. *Anal. Lett.* 45, 508–525.
- Ratola, N., Amigo, J.M., Oliveira, M.S.N., Araújo, R., Silva, J.A., Alves, A., 2011. Differences between *Pinus pinea* and *Pinus pinaster* as bioindicators of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Exp. Bot.* 72, 339–347.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895–2921.
- Reemtsma, T., Mehrtens, J., 1997. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) leaching from contaminated soil by a column test with on-line solid phase extraction. *Chemosphere* 35, 2491–2501.
- Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T., 2000. Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments—a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environ. Pollut.* 108, 103–112.
- Riederer, M., 1995. Partitioning and transport of organic chemicals between the atmospheric environment and leaves, in: *Plant Contamination. Modeling and Simulation of Organic Chemical Processes*. Stefan Trapp and J. Craig Mc Farlane, Lewis Publishers: London, pp. 153–190.
- Rodriguez, J.H., Pignata, M.L., Fangmeier, A., Klumpp, A., 2010. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements in the bioindicator plants *Tillandsia capillaris* and *Lolium multiflorum* exposed at PM10 monitoring stations in Stuttgart (Germany). *Chemosphere* 80, 208–215. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.04.042
- Sæbø, A., Popek, R., Nawrot, B., Hanslin, H.M., Gawronska, H., Gawronski, S.W., 2012. Plant species differences in particulate matter accumulation on leaf surfaces. *Sci. Total Environ.* 427–428, 347–354. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.03.084
- Schnelle-Kreis, J., Gebefügi, I., Welzl, G., Jaensch, T., Kettrup, A., 2001. Occurrence of particle-associated polycyclic aromatic compounds in ambient air of the city of Munich. *Atmos. Environ., Selected Papers Presented at the Venice Conference* 35, S71–S81. doi:10.1016/S1352-2310(00)00557-4

- Schroter-Kermani, C., Kreft, D., Schilling, B., Herrchen, M., Wagner, G., 2006. Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine and spruce shoots? temporal trends and spatial distribution. *J. Environ. Monit.* 8, 806. doi:10.1039/b602382g
- Semple, K.T., Doick, K.J., Jones, K.C., Burauel, P., Craven, A., Harms, H., 2004. Peer Reviewed: Defining Bioavailability and Bioaccessibility of Contaminated Soil and Sediment is Complicated. *Environ. Sci. Technol.* 38, 228A–231A.
- Simoneit, B.R.T., 2002. Biomass burning — a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.* 17, 129–162.
- Simoneit, B.R.T., Medeiros, P.M., Didyk, B.M., 2005. Combustion Products of Plastics as Indicators for Refuse Burning in the Atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 39, 6961–6970. doi:10.1021/es050767x
- Simonich, S.L., Hites, R.A., 1995. Organic Pollutant Accumulation in Vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 29, 2905–2914.
- Simonich, S.L., Hites, R.A., 1994a. Importance of vegetation in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from the atmosphere. *Nature* 370, 49–51.
- Simonich, S.L., Hites, R.A., 1994b. Vegetation-atmosphere partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 28, 939–943.
- Simonich, S.L., Hites, R.A., 1994c. Vegetation-Atmosphere Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 28, 939–943. doi:10.1021/es00054a028
- Sims, R.C., Overcash, M.R., 1983. Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems, in: Gunther, F.A. (Ed.), *Residue Reviews*, Residue Reviews. Springer New York, pp. 1–68. doi:10.1007/978-1-4612-5569-7_1
- Smaranda, C., Gavrilesco, M., 2008. Migration and fate of persistent organic pollutants in the atmosphere—a modelling approach. *Environ. Eng. Manag. J.* 7, 743–761.
- Smith, M.J., Lethbridge, G., Burns, R.G., 1997. Bioavailability and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *FEMS Microbiol. Lett.* 152, 141–147.
- Srogi, K., 2007. Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: a review. *Environ. Chem. Lett.* 5, 169–195. doi:10.1007/s10311-007-0095-0
- Staninska, J., Szczepaniak, Z., Cyplik, P., Piotrowska-Cyplik, A., 2015. The effect of organic and clay fraction on polycyclic aromatic hydrocarbons mobility in soil model systems. *J. Res. Appl. Agric. Eng.* Vol. 60.
- Stanley, K.A., 2008. *Semi-volatile Organic Compounds and Developing Organisms: Accumulation in California Mountain Tadpoles in the Field and Fish Embryo Exposures in the Laboratory*. ProQuest.
- Terzaghi, E., Wild, E., Zacchello, G., Cerabolini, B.E.L., Jones, K.C., Di Guardo, A., 2013. Forest Filter Effect: Role of leaves in capturing/releasing air particulate matter and its associated PAHs. *Atmos. Environ.* 74, 378–384.
- Thompson, M., Ellison, S.L.R., Wood, R., 2009. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 74, 835–855. doi:10.1351/pac200274050835
- Tian, X., Liu, J., Zhou, G., Peng, P., Wang, X., Wang, C., 2008. Estimation of the annual scavenged amount of polycyclic aromatic hydrocarbons by forests in the Pearl River Delta of Southern China. *Environ. Pollut.* 156, 306–315.
- Tobiszewski, M., Namieśnik, J., 2012. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources. *Environ. Pollut.* 162, 110–119.
- Topinka, J., Milcova, A., Schmuczerova, J., Krouzek, J., Hovorka, J., 2013. Ultrafine particles are not major carriers of carcinogenic PAHs and their genotoxicity in size-segregated aerosols. *Mutat. Res. Toxicol. Environ. Mutagen.* 754, 1–6. doi:10.1016/j.mrgentox.2012.12.016

- Trapp, S., Mc Farlane, J.C., 1995. Plant Contamination: Modeling and simulation of organic chemical processes.
- Ulrich, E., Lelong, N., Lanier, M., Scheiner, A., 1995. Interception des pluies en forêt : facteurs déterminants. Interprétation des mesures réalisées dans le sous-réseau CATAENAT (I) de RENECOFOR (2). ONF-bulletin technique.
- Umlauf, G., Hauk, H., Reissinger, M., 1994. The distribution of semivolatile organic compounds in conifer needles following gas phase contamination. *Chemosphere* 28, 1689–1699.
- Valerio, F., Stella, A., Pala, M., Balducci, D., Teresa, M., Cipoll, M., 2011. Catalytic Converters and PAH Pollution in Urban Areas, in: Nejadkoorki, F. (Ed.), *Advanced Air Pollution*. InTech.
- Van Drooge, B.L., Garriga, G., Grimalt, J.O., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons in pine needles (*Pinus halepensis*) along a spatial gradient between a traffic intensive urban area (Barcelona) and a nearby natural park. *Atmospheric Pollut. Res.* 5.
- Vauramo, S., Jääskeläinen, V., Setälä, H., 2011. Environmental fate of polycyclic aromatic hydrocarbons under different plant traits in urban soil as affected by nitrogen deposition. *Appl. Soil Ecol.* 47, 167–175.
- Venkataraman, C., Friedlander, S.K., 1994. Size Distributions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elemental Carbon. 2. Ambient Measurements and Effects of Atmospheric Processes. *Environ. Sci. Technol.* 28, 563–572.
- Voldner, E.C., Sirois, A., 1986. Monthly mean spatial variations of dry deposition velocities of oxides of sulphur and nitrogen, in: *Acidic Precipitation*. Springer, pp. 179–186.
- Wagrowski, D.M., Hites, R.A., 1996. Polycyclic aromatic hydrocarbon accumulation in urban, suburban, and rural vegetation. *Environ. Sci. Technol.* 31, 279–282.
- Wang, X., Yao, T., Cong, Z., Yan, X., Kang, S., Zhang, Y., 2006. Gradient distribution of persistent organic contaminants along northern slope of central-Himalayas, China. *Sci. Total Environ.* 372, 193–202.
- Wania, F., MacKay, D., 1996. Peer Reviewed: Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 30, 390A–396A. doi:10.1021/es962399q
- Wehrer, M., Totsche, K.U., 2005. Determination of effective release rates of polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved organic carbon by column outflow experiments. *Eur. J. Soil Sci.* 56, 803–813. doi:10.1111/j.1365-2389.2005.00716.x
- Weiss, M., 1998. Développement d'un algorithme de suivi de la végétation à large échelle. Université Nice Sophia Antipolis.
- Weissenfels, W.D., Beyer, M., Klein, J., 1990. Degradation of phenanthrene, fluorene and fluoranthene by pure bacterial cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 32, 479–484.
- Wenzel, K.-D., Hubert, A., Manz, M., Weissflog, L., Engewald, W., Schüürmann, G., 1998. Accelerated Solvent Extraction of Semivolatile Organic Compounds from Biomonitoring Samples of Pine Needles and Mosses. *Anal. Chem.* 70, 4827–4835.
- Wilcke, W., 2000. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soil — a Review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 163, 229–248.
- Wilcke, W., Zech, W., 1997. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in forest floors of the Northern Czech Mountains. *Z. Für Pflanzenernähr. Bodenkd.* 160, 573–579.
- Yang, R., Zhang, S., Li, A., Jiang, G., Jing, C., 2013. Altitudinal and Spatial Signature of Persistent Organic Pollutants in Soil, Lichen, Conifer Needles, and Bark of the Southeast Tibetan Plateau: Implications for Sources and Environmental Cycling. *Environ. Sci. Technol.* 47, 12736–12743. doi:10.1021/es403562x
- Yang, X.-H., Garnier, P., Wang, S.-Z., Bergheaud, V., Huang, X.-F., Qiu, R.-L., 2014. PAHs Sorption and Desorption on Soil Influenced by Pine Needle Litter-Derived Dissolved Organic Matter. *Pedosphere* 24, 575–584.

- Yang, Y., Zhang, N., Xue, M., Tao, S., 2010. Impact of soil organic matter on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils. *Environ. Pollut., Advances of air pollution science: from forest decline to multiple-stress effects on forest ecosystem services* 158, 2170–2174.
- Zand, A.D., Grathwohl, P., Nabibidhendi, G., Mehrdadi, N., 2010. Determination of leaching behaviour of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soil by column leaching test. *Waste Manag. Res.* 28, 913–920.
- Zhang, Y., Tao, S., 2009. Global atmospheric emission inventory of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for 2004. *Atmos. Environ.* 43, 812–819.
- Zhu, X., Pfister, G., Henkelmann, B., Kotalik, J., Bernhöft, S., Fiedler, S., Schramm, K.-W., 2008. Simultaneous monitoring of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in contaminated air with semipermeable membrane devices and spruce needles. *Environ. Pollut.* 156, 461–466.

Liste des figures

Figure 0-1 : Cycle biogéochimique des HAP à l'interface air-végétation-sol (inspiré de Moeckel et al. (2009)).....	7
Figure 0-2 : Plan du manuscrit	8
Figure I-1: Structure chimique des seize HAP prioritaires (modifiée d'après Bruzzone et al. (2010)).....	11
Figure I-2: Proportions et sources d'émission des seize HAP prioritaires (Zhang et Tao, 2009) (Cons.Prod : produits de consommation, y compris les produits de soins personnels, produits ménagers ; Traffic oil : carburant ; Wild fire : feu sauvage ; Open straw : combustion de biomasse ; Ind. Sources : sources industrielles ; Dom. Coal : combustion domestique du charbon ; Biofuel : la combustion des biocarburants)	12
Figure I-3 : Émissions atmosphériques des HAP (FLA, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP) en France métropolitaine estimées par CITEPA (https://www.citepa.org/).....	13
Figure I-4 : Contribution des secteurs aux émissions totales des HAP (FLA, BaA, BbF, BkF, BaP, BghiP, DbahA et IP) en 2014 (72 t) (d'après CITEPA)	13
Figure I-5 : Variation des propriétés physico-chimiques (K_H , S, log K_{OA} et log K_{OW}) des HAP en fonction de leur poids moléculaire (M)	14
Figure I-6 : Dynamique des HAP dans l'atmosphère (Lehndorff et Schwark, 2004)	16
Figure I-7 : Dispersion des POP dans l'atmosphère à l'échelle mondiale (modifiée d'après Wania et MacKay (1996))	17
Figure I-8 : Développement d'une nouvelle couche limite au-dessus de la surface rugueuse de la canopée (Howsam (1999), modifiée d'après Monteith et Unsworth (1990)).....	19
Figure I-9 : Interception des HAP gazeux et particulaires par la végétation	20
Figure I-10: Mécanismes de transfert des HAP de l'air vers la surface de la feuille (modifiée d'après Lehndorff et Schwark (2004))	20
Figure I-11 : Schéma représentant les paramètres influençant le piégeage des HAP par la végétation.....	23
Figure I-12: Schéma illustratif de la variation du log K_{VG} en fonction du log K_{OA} (McLachlan, 1999).....	24
Figure I-13 : Concentration des HAP (en ng/g poids sec ou ps) et teneur des lipides dans les aiguilles de pin blanc et les feuilles d'érable à sucre (d'après Simonich et Hites (1994b))	25
Figure I-14 : Concentration des DDT dans les aiguilles d'épicéa commun (<i>Picea abies</i>) et de pin noir (<i>Pinus nigra</i>) (Di Guardo et al., 2003)	26
Figure I-15 : Variation de la concentration des HAP en fonction de l'âge des aiguilles (d'après Piccardo et al., 2005).....	27
Figure I-16 : Concentration des seize HAP pour différents âges d'aiguilles (Klánová et al., 2009).....	28
Figure I-17 : Variation temporelle de la concentration des HAP sur les sites urbains U1, U2 et le site de fond R2 (d'après Schroter-Kermani et al. (2006))	31
Figure I-18 : Variation temporelle de la concentration des HAP dans les échantillons de trèfles (d'après Jones et al. (1992))	32
Figure I-19 : Profil de sol montrant les différents horizons. La densité des points reflète la concentration de la matière organique du sol (d'après Chapin et al. (2011))	34
Figure I-20 : Profils des trois types d'humus mor, moder et mull (Ashman et Puri, 2013).....	35
Figure I-21 : Localisation des HAP dans le sol (Semple et al., 2004).....	36
Figure I-22 : Variation de la concentration des HAP en fonction de la teneur de Corg	38
Figure I-23 : Processus de transfert des HAP atmosphériques vers les sols forestiers	41
Figure II-1 : Carte des placettes RENECOFOR (http://www.onf.fr/renecofor)	47
Figure II-2 : Les quatorze sites du réseau RENECOFOR choisis pour l'étude (Carte de la France au 1/25 000 modifiée de www.geotheque.org d'après ©Géoportail – Base de données "Carte topographique IGN").....	48
Figure II-3 : Âge des aiguilles sur une branche de sapin 0 = aiguilles de l'année ; 1 = un an ; 2 = deux ans ; etc. (Fischer, 2010).....	53
Figure II-4 : Représentation d'une placette centrale clôturée et ses grappes destinées au prélèvement des échantillons.....	54

Figure II-5 : Description des échantillons des quatorze sites d'étude.....	57
Figure III-1 : Profils des HAP dans la végétation (feuilles/aiguilles) des sites d'étude	65
Figure III-2 : Profils de HAP dans les aiguilles du pin sylvestre du site PS76.....	66
Figure III-3 : Localisation de la placette PS76, du port du Havre, de Rouen et des trois raffineries de pétrole.....	66
Figure III-4 : Profils des HAP dans l'air des sites de fond européens et français (d'après les données d'EMEP (Garrido et al., 2014) et les données de Morville et al. (2011)).....	67
Figure III-5 : Composition en HAP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude (l'écart-type correspond à l'écart par rapport à la moyenne des cinq périodes).....	69
Figure III-6 : Composition en HAP pendant les cinq périodes	70
Figure III-7 : Concentrations des HAP (PHE et FLA + BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude pendant les cinq périodes. Les zones rayées aident à représenter les valeurs élevées.....	72
Figure III-8 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles (forêt de feuillus) et les aiguilles (forêt de résineux) pendant chaque période	76
Figure III-9 : ACP montrant les relations entre la variation de concentration des HAP et les différents paramètres environnementaux.....	78
Figure III-10 : Évolution temporelle des concentrations des HAP dans la végétation.....	81
Figure III-11 : Concentration des HAP dans les échantillons de trèfles (Angleterre, Jones et al. (1992)) et les échantillons des feuilles et des aiguilles (France, sites d'étude du réseau RENECOFOR).....	82
Figure III-12 : Concentration moyenne du FLA et du BghiP dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude et leurs quantités émises dans l'atmosphère en France estimées par CITEPA	83
Figure III-13 : Masse des HAP (PHE, FLA et BghiP) piégés par hectare de la placette pendant les cinq périodes.....	85
Figure III-14 : Quantité estimée des HAP (PHE, FLA et BghiP) piégés par la forêt française qui n'est pas soumise à l'influence urbaine	87
Figure IV-1 : Composition en HAP dans la couche OLF des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2	94
Figure IV-2 : Composition en HAP dans la couche OLFH des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2.....	94
Figure IV-3 : Composition en HAP dans la couche OLFH des placettes EPC08, PS76 et SP38 pendant les campagnes C1 et C2	95
Figure IV-4 : Concentration des trois HAP (PHE, FLA et BghiP) ($\Sigma 3$ [HAP]) dans les couches organiques pendant les campagnes C1 et C2. Pendant C2, les concentrations des deux placettes PM72 et HET64 représentent celles d'OLH et OL, respectivement. Les zones rayées aident à représenter les valeurs élevées	96
Figure IV-5 : Concentration des HAP dans les trois types d'humus des sites d'étude	99
Figure IV-6 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans la couche OH des forêts de résineux et de feuillus	100
Figure IV-7 : Composition en HAP dans les couches OL, OF et OH (les pourcentages au-dessus des flèches représentent le taux d'augmentation ou de diminution des proportions entre les deux couches OL et OH)	101
Figure IV-8 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les trois couches OL, OF et OH	102
Figure IV-9 : Composition en HAP dans les dix premiers centimètres des horizons organo-minéraux des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2.....	104
Figure IV-10 : Composition en HAP dans la deuxième profondeur (10 – 20 cm) des horizons organo-minéraux des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2	105
Figure IV-11 : Composition en HAP dans la troisième profondeur (20 – 40 cm) des horizons organo-minéraux des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2	105
Figure IV-12 : Composition en HAP dans les quatre compartiments des sites d'étude.....	106
Figure IV-13 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2	107
Figure IV-14 : Variation de la concentration des HAP (dans les trois profondeurs) en fonction du contenu de Corg pendant les campagnes C1 et C2.....	109
Figure IV-15 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) normalisées par le contenu de Corg dans les couches organo-minérales des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2.....	111

Figure IV-16 : Proportion des HAP dans les couches organo-minérales (les pourcentages au-dessus des flèches représentent le taux d'augmentation ou de diminution des proportions entre les deux profondeurs 0-10 cm et 20-40 cm).....	112
Figure IV-17 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP), normalisées par le contenu de Corg, dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2.....	113
Figure IV-18 : Concentrations du PHE, normalisées par le contenu de Corg, dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2.....	114
Figure IV-19 : Concentrations du PHE, FLA et BghiP, normalisées par le contenu de Corg, pendant les campagnes C1 et C2	115
Figure IV-20 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP), normalisées par le contenu de Corg, dans la couche OH et les dix premiers centimètres des horizons organo-minéraux (l'écart-type présente l'incertitude analytique).....	116
Figure IV-21 : Log $e_{0-10/OH}$ et log K_{OW} pour PHE, FLA et BghiP.....	117
Figure V-1 : Flux des HAP (PHE, FLA et BghiP) associés à la chute des feuilles et des aiguilles des sites d'étude pendant les cinq périodes. Les zones rayées aident de représenter les valeurs élevées.....	124
Figure V-2 : Processus de transfert de HAP atmosphériques vers les sols forestiers	126
Figure V-3 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques OLFH et OLF pendant les campagnes C1 et C2 (le stock des placettes HET64 et PM72 pendant la campagne C2 représente, respectivement, le stock des couches OL et OLH)	129
Figure V-4 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales pendant les deux campagnes C1 et C2	131
Figure V-5 : Stock et proportion de Corg, PHE, FLA et BghiP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier	134
Figure V-6 : Variation du stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) en fonction du stock de Corg dans l'écosystème forestier	135
Figure A-1 : Droites d'étalonnage pour les 14 HAP.....	176
Figure B-1 : ACP pour les placettes de haute altitude.....	179
Figure B-2 : ACP pour les placettes de moyenne altitude	180
Figure B-3 : ACP pour les placettes de basse altitude	181
Figure B-4 : ACP pour les placettes de l'ouest de la France	183
Figure B-5 : ACP pour les placettes du centre de la France	184
Figure B-6 : ACP pour les placettes du nord de la France.....	186
Figure B-7 : ACP pour les placettes du sud de la France.....	187
Figure B-8 : ACP pour les placettes du groupe A	189
Figure B-9 : ACP pour les placettes du groupe B	190
Figure B-10 : ACP pour les placettes du groupe C	191
Figure B-11 : ACP pour les placettes du groupe 1	193
Figure B-12 : ACP pour les placettes du groupe 2	194
Figure B-13 : ACP pour les placettes du groupe 3	195

Liste des tableaux

Tableau 0-1 : Noms vernaculaires et noms scientifiques des espèces forestières citées dans le manuscrit....	3
Tableau I-1 : Paramètres physico-chimiques (mesurés à 25°C) des seize HAP désignés comme prioritaires par l'US-EPA (a : Odabasi et al. (2006) ; b : (Earl et al., 2003) ; c : (Stanley, 2008) ; d : (Earl et al., 2003) ; e : Tobiszewski et Namieśnik (2012))	15
Tableau I-2 : Comportement des HAP dans l'atmosphère en fonction de leurs propriétés physico-chimiques (modifié d'après Wania et MacKay (1996))	17
Tableau I-3 : Pourcentages estimés des PCB absorbés par les stomates de la feuille en fonction de la perméabilité de la cuticule et de la densité stomatique (Barber et al., 2002).....	21
Tableau I-4 : Vitesse de dépôt des HAP gazeux et particulaires sous deux forêts de résineux et de feuillus (d'après Horstmann et Mclachlan (1998)).....	22
Tableau I-5 : Concentration des HAP dans les deux sites Antua et Quintas (d'après Ratola et al. (2010))	26
Tableau I-6 : Teneurs des HAP (PHE, FLA et PYR) mesurées sur des sites forestiers	33
Tableau I-7 : Teneur des HAP dans les couches organiques des sites forestiers européens (a : sites soumis à des apports atmosphériques élevés de HAP)	35
Tableau I-8 : Concentrations de six HAP (ACE, FLU, PHE, FLA, PYR et BaP) dans les couches organo-minérales des sols forestiers européens (a : échantillons prélevés en 1998 ; b : données de la Forêt-Noire (couche AE) ; c : concentration de Corg donnée initialement en % (1% = 10g/kg)).....	37
Tableau I-9 : Stock de HAP dans les sols forestiers des sites européens ruraux (a : Forêt-Noire ; b : forêt Schonbuch ; c : stock estival ; d : stock hivernal)	42
Tableau I-10 : Temps de résidence des HAP dans des sols forestiers européens.....	43
Tableau II-1 : Concentration de carbone organique dans les couches organo-minérales des quatorze sites d'étude	49
Tableau II-2 : Stock de carbone organique dans les couches organo-minérales des quatorze sites d'étude	50
Tableau II-3 : Description des quatorze sites d'étude (Ponce et al., 1998; Ponette et al., 1997).....	51
Tableau II-4 : Dates de prélèvements des échantillons de feuilles/aiguilles, des horizons organiques et des horizons organo-minéraux.....	55
Tableau II-5 : Limite de détection et limite de quantification des 14 HAP	59
Tableau II-6 : Coefficient de variation estimé pour chaque HAP dans les échantillons d'épicéa et les échantillons des couches organo-minérales	60
Tableau II-7 : Rendement des HAP.....	60
Tableau III-1 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude	74
Tableau III-2 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans des forêts des sites de fond européens (a : la concentration du BghiP n'a pas été mesurée ; b : le FLA est le HAP le plus abondant, suivi par le PHE).....	74
Tableau III-3 : Coefficient de corrélation de Pearson (niveau de confiance de 95%) entre la concentration des HAP et les différentes variables environnementales (n est le nombre de placettes pour lesquelles les données des concentrations sont disponibles pour réaliser les ACP).....	77
Tableau III-4 : Quantité des HAP piégés par la végétation arborée de différentes études.....	88
Tableau IV-1 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques (OLFH) des sites EPC08, PS76 et SP38 pendant les campagnes C1 et C2.....	97
Tableau IV-2 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques des sites d'étude pendant les campagnes C1 et C2	98
Tableau IV-3 : Paramètres des régressions linéaires entre les facteurs d'enrichissement log e _{OF/OL} et log e _{OH/OF} et log K _{OW} dans les couches organiques (n est le nombre de HAP disponibles pour établir les corrélations)	103
Tableau IV-4 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2	108
Tableau IV-5 : Concentrations des HAP (PHE, FLA et BghiP) normalisées par le contenu en Corg dans les couches organo-minérales pendant C1 et C2.....	112

Tableau V-1 : Moyennes et écarts-types des flux de feuilles et des aiguilles dans les sites d'étude.....	122
Tableau V-2: Facteur I calculé pour chaque HAP	123
Tableau V-3 : Moyennes et écarts-types de flux des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les forêts de feuillus et les forêts de résineux	125
Tableau V-4 : Flux des HAP (PHE, FLA et BghiP) apporté par les feuilles et les aiguilles (F), les dépôts secs et humides (TH) et les dépôts totaux (F + TH) sur le site Creux Perrin	127
Tableau V-5 : Flux du FLA et du BghiP apporté par les feuilles et les aiguilles (F), les dépôts secs et humides (TH) et les dépôts totaux (F + TH) dans la forêt de Solling (d'après Matzner et al. (1981))	127
Tableau V-6 : Flux estimés des HAP (PHE, FLA et BghiP) apportés par les feuilles et les aiguilles (F), les dépôts secs et humides (TH) et les dépôts totaux (F + TH) des sites d'étude.....	128
Tableau V-7 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organiques OLFH et OLF pendant les campagnes C1 et C2.....	130
Tableau V-8 : Stock des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les couches organo-minérales pendant les campagnes C1 et C2	132
Tableau V-9 : Proportion de Corg, PHE, FLA et BghiP dans la forêt Meathop.....	135
Tableau V-10 : Répartition de Corg, PHE, FLA et BghiP dans les différents compartiments de l'écosystème forestier de la placette PM72	136
Tableau V-11: Temps de résidence des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les sols forestiers des sites d'étude	137
Tableau V-12 : Temps de résidence des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans la forêt Meathop, la forêt Schonbuch (a) et la Forêt-Noire (b)	137
Tableau A-1 : Concentrations (g/kg) de carbone organiques dans les couches organo-minérales des sites d'étude du réseau RENECOFOR (chiffres en gras représentent les valeurs minimales et les valeurs maximales)	171
Tableau A-2 : Stock (t/ha) de carbone organiques dans les couches organo-minérales des sites d'étude du réseau RENECOFOR (valeurs en gras représentent les valeurs minimales et les valeurs maximales)	172
Tableau A-3 : Analyses des 14 HAP ciblés par HPLC-FD	173
Tableau B-1 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude	177
Tableau B-2 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\sum 3$ [HAP] et les autres variables environnementales Paramètre fixé : longitude	182
Tableau B-3 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\sum 3$ [HAP] et les autres variables environnementales.....	185
Tableau B-4 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\sum 3$ [HAP] et les autres variables environnementales Paramètre fixé : température	188
Tableau B-5 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\sum 3$ [HAP] et les autres variables environnementales.....	192
Tableau B-6 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\sum 3$ [HAP] et les autres variables environnementales.....	196
Tableau C-1 : Flux des feuilles et des aiguilles qui tombent sur les sites d'étude pour chaque période	197
Tableau C-2 : Poids des couches organiques par unité de surface (t/ha) pendant C1	198
Tableau C-3 : Poids des couches organiques par unité de surface (t/ha) pendant C2	199

Annexes

Annexe A

I. Contenu en carbone organique dans les couches organo-minérales des placettes RENEFOFOR

Campagne	Concentration (g/kg)					
	C1			C2		
Placette	0-10 cm	10-20 cm	20-40 cm	0-10 cm	10-20 cm	20-40 cm
CHS35	39	16	8	41	14	7
CPS77	22	6	3	14	6	3
EPC08	57	23	16	66	26	21
EPC63	158	81	58	186	108	88
HET30	99	68	54	83	67	53
HET64	26	13	8	32	19	13
PM17	8	4	3	15	8	2
PM40a	5	2	1	7	2	1
PM72	50	24	14	35	25	9
PS76	16	10	7	49	11	7
SP05	57	25	18	-	33	19
SP11	46	29	17	45	28	19
SP38	28	22	14	56	33	19
SP57	24	16	8	28	16	9

Tableau A-1 : Concentrations (g/kg) de carbone organiques dans les couches organo-minérales des sites d'étude du réseau RENEFOFOR (chiffres en gras représentent les valeurs minimales et les valeurs maximales)

Campagne	Stock (t/ha)					
	C1			C2		
	0-10 cm	10-20 cm	20-40 cm	0-10 cm	10-20 cm	20-40 cm
Placette						
CHS35	39	16	15	38	11	10
CPS77	28	7	7	17	8	9
EPC08	39	17	22	47	18	26
EPC63	42	37	50	45	49	65
HET30	41	25	40	27	19	30
HET64	29	16	22	32	19	27
PM17	11	5	3	21	11	7
PM40a	6	1	2	11	3	4
PM72	41	30	33	36	32	18
PS76	19	11	15	37	7	9
SP05	46	20	29	62	27	26
SP11	40	23	36	42	28	44
SP38	20	15	24	19	10	12
SP57	25	15	19	29	17	20

Tableau A-2 : Stock (t/ha) de carbone organiques dans les couches organo-minérales des sites d'étude du réseau RENECOFOR (valeurs en gras représentent les valeurs minimales et les valeurs maximales)

II. Programme d'élution et de détection

Le Tableau A-3.a ci-dessous résume le gradient d'élution et le Tableau A-3.b récapitule le programme de détection du fluorimètre lié aux composés détectés. Ex et Em correspondent, respectivement, aux longueurs d'onde d'excitation et d'émission.

a. Programme d'élution

Durée (min)	Débit (L/min)	Méthanol %	Eau %
2	1	80	20
15	1	83	17
5	1	90	10
19	1	100	0
15	1.4	100	0
5	1	80	20

b. Programme de détection

Temps (min)	Ex. (nm)	Em. (nm)	Composés détectés
0	225	320	ACE, FLU
11.3	250	362	PHE
14	244	400	ANT
17	286	460	FLA
20	333	382	PYR
26	265	380	BaA, CHR
33	261	415	BbF
36	296	405	BkF, BaP, BghiP, DBahA
47.6	300	500	IP

Tableau A-3 : Analyses des 14 HAP ciblés par HPLC-FD

III. Quantification des HAP

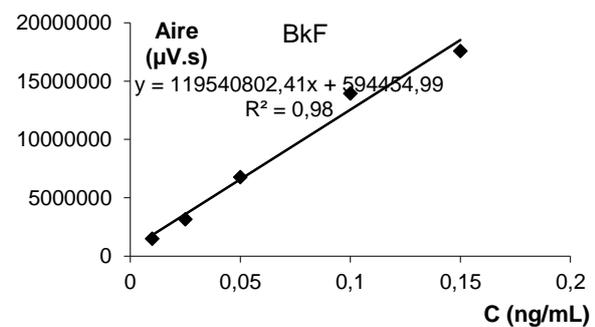
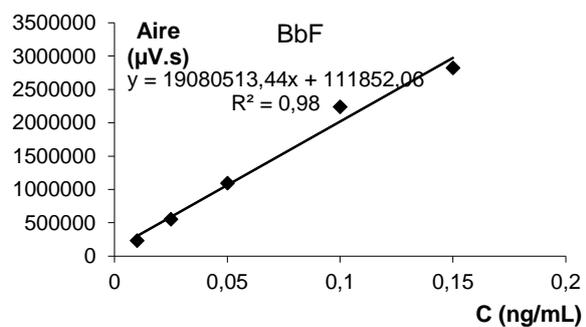
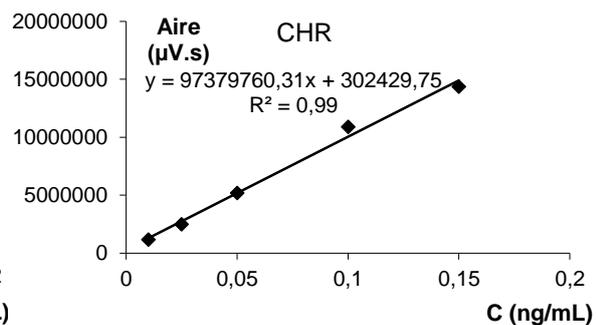
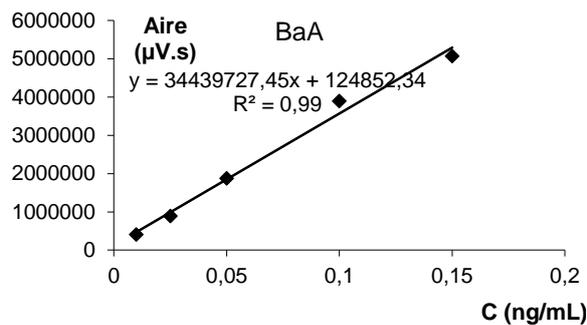
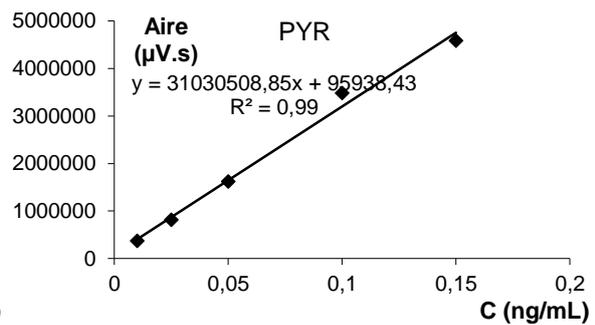
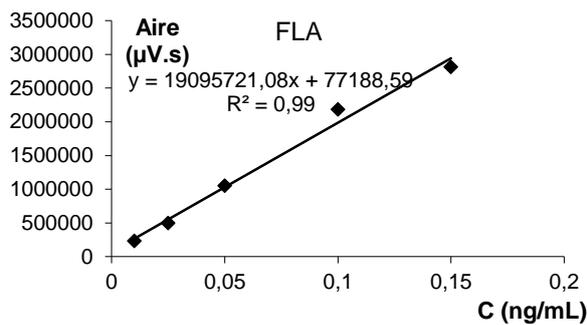
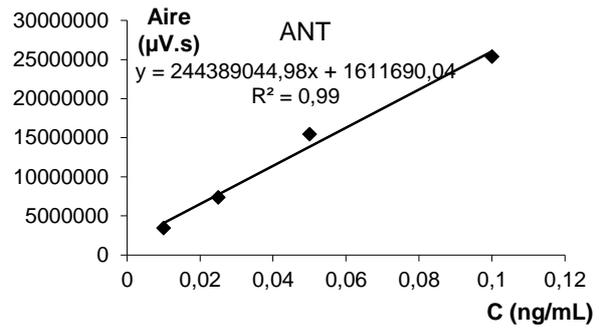
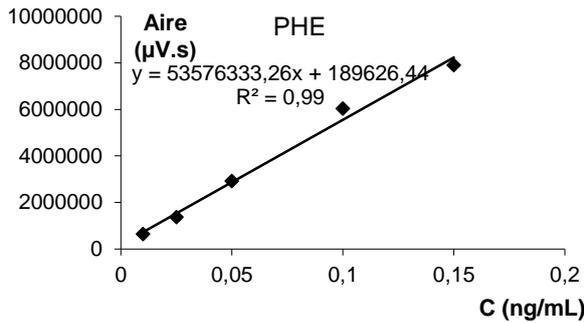
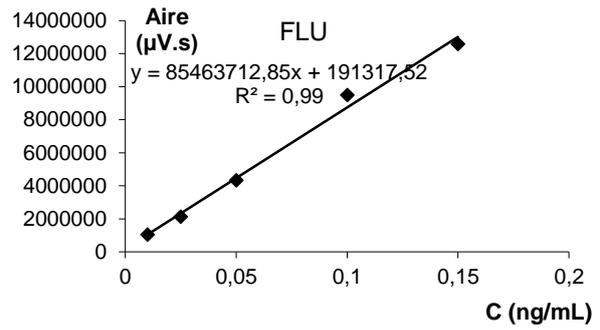
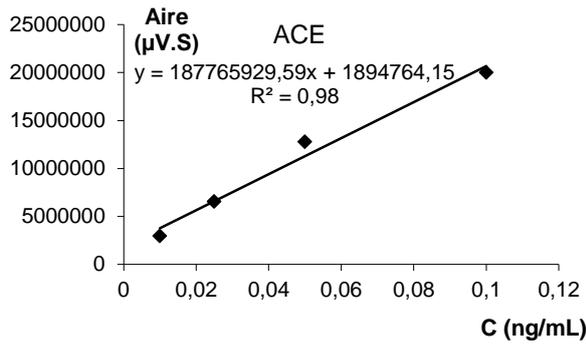
La quantification des HAP s'appuie sur l'utilisation d'étalons externes. Pour chaque composé, les droites d'étalonnage ont été tracées suivant l'Équation A-1:

Équation A-1
$$A_i = aC_i + b$$

L'utilisation d'une gamme étalon permet d'établir l'équation de la relation liant l'aire d'un composé « i » (A_i) à la concentration de ce même composé (C_i).

La pente (a) et l'ordonnée à l'origine (b) sont déterminées à partir de l'analyse des étalons et des droites d'étalonnages (Figure A-1). L'aire A'_i est alors mesurée pour l'échantillon, ce qui permet d'utiliser la relation précédente pour calculer C'_i .

Cinq gammes d'étalonnage sont utilisées, soit cinq points de calibration : 10, 25, 50, 100 et 150 ng/l injectés. Les gammes sont réalisées à partir d'une solution standard comportant un mélange de seize HAP à 10 ng/ μ l (solution PAH MIX 9). Les quantités et les concentrations de ces solutions sont précisément connues et permettent de quantifier les HAP et de calculer les rendements d'extraction du protocole analytique.



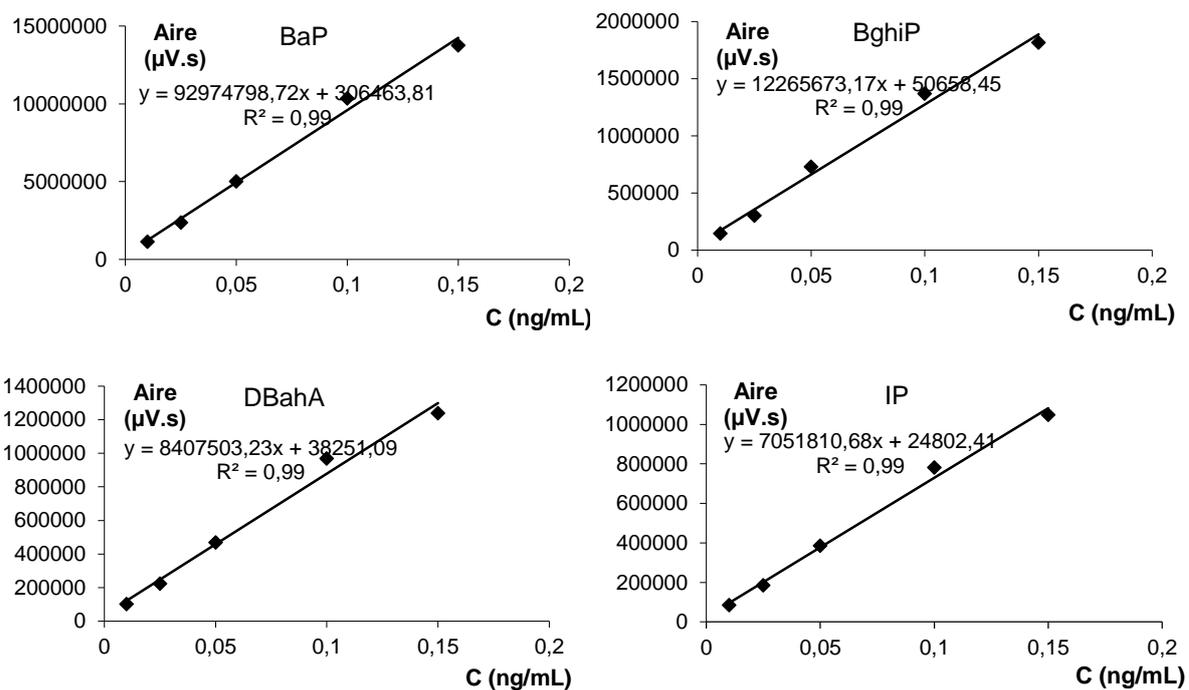


Figure A-1 : Droites d'étalonnage pour les 14 HAP

Annexe B

I. Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude

$\Sigma 3$ [HAP] (ng/g ps)	1993/1995	1996/1998	1999/2001	2005/2007	2009/2011
CHS35	110	45	43	62	51
CPS77	78	52	44	30	54
EPC08	75	39	20	18	14
EPC63	43	30	20	20	2
HET30	116	10	52	37	35
HET64	30	45	42	46	17
PM17	30	78	7	33	23
PM40a	0	244	21	29	
PM72	78	22	10	16	21
SP05	63	47	41	23	19
SP11	69	35	46	22	16
SP38	61	51	23	142	24
SP57	96	75	38	39	26

Tableau B-1 : Concentration des HAP (PHE, FLA et BghiP) dans les feuilles et les aiguilles des sites d'étude

II. Variation de la concentration des HAP dans la végétation en fonction de différents paramètres environnementaux

Explications

Pour les figures :

- 1- Pour chaque Analyse en Composante Principale (ACP), une variable (paramètre environnemental) est fixée.
- 2- Pour chaque paramètre fixé, un groupe d'observations (placettes), entouré en rouge sur les cartes ci-dessous, est formé de façon que la variation d'une variable fixée entre les placettes de chaque groupe ne présente pas une différence statistiquement significative à un niveau de confiance de 95%.
- 3- Une corrélation entre la $\sum 3$ [HAP] et les autres variables environnementales non fixées est recherchée pour chaque période.
- 4- Les ACP dont le nombre de placettes, dans un groupe donné, est inférieur à quatre ne sont pas réalisées.

Pour les tableaux :

- 1- Les chiffres correspondent aux coefficients de corrélation de Pearson.
- 2- Les chiffres en gras indiquent une corrélation statistiquement significative entre la $\sum 3$ [HAP] et la variable environnementale non fixée à un niveau de confiance de 95%.
- 3- n est le nombre de placettes disponibles pour réaliser les ACP
- 4- Dans les périodes pour lesquelles une ACP n'était pas réalisable, les coefficients de corrélations ne figurent pas.

Paramètre fixé : altitude

Placettes de haute altitude

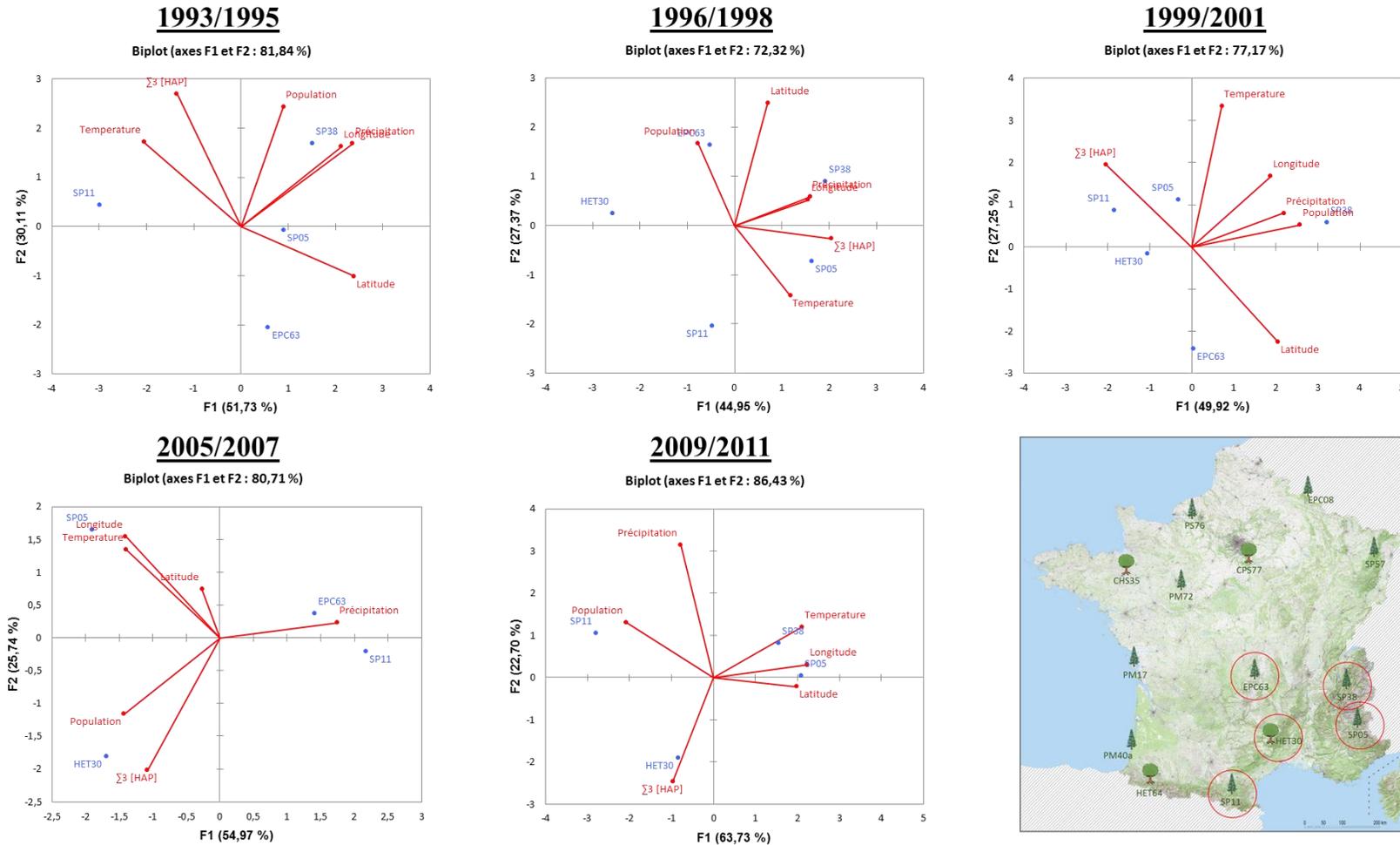


Figure B-1 : ACP pour les placettes de haute altitude

Placettes de moyenne altitude

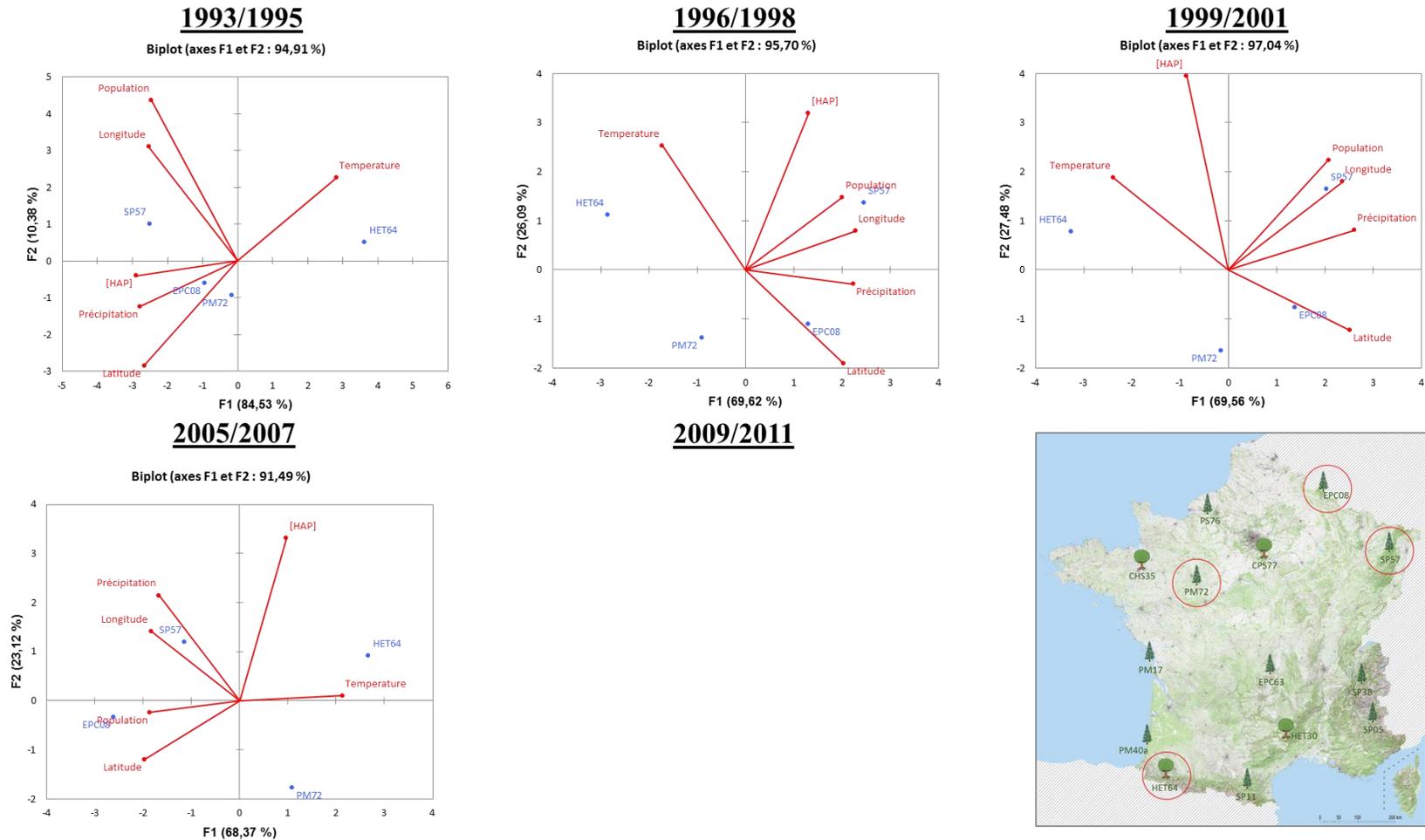


Figure B-2 : ACP pour les placettes de moyenne altitude

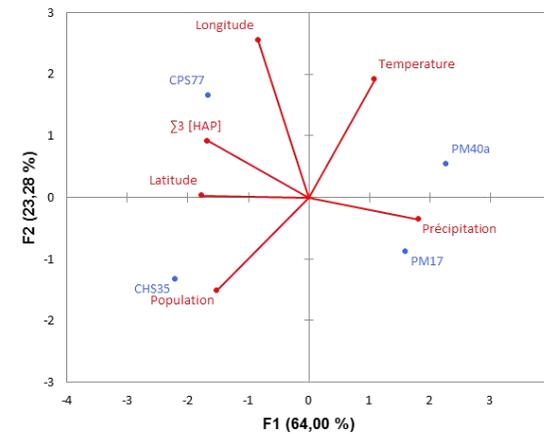
Placettes de basse altitude

1993/1995

1996/1998

1999/2001

Biplot (axes F1 et F2 : 87,29 %)



2005/2007

2009/2011



Figure B-3 : ACP pour les placettes de basse altitude

	Variable	1993/1995	1996/1998	1999/2001	2005/2007	2009/2011
		n = 4	n = 5		n = 4	
Placettes de haute altitude	Précipitation	-0,036	0,808	-0,339	-0,688	-0,134
	Population	0,093	-0,454	-0,478	0,818	0,248
	Température	0,573	0,573	0,085	0,104	-0,550
	Longitude	0,128	0,642	-0,246	0,022	-0,476
	Latitude	-0,811	0,240	-0,840	-0,221	-0,049
		n = 4				
Placettes de moyenne altitude	Précipitation	0,985	0,479	-0,137	0,154	
	Population	0,826	0,776	0,190	-0,473	
	Température	-0,959	0,146	0,707	0,459	
	Longitude	0,785	0,715	0,131	-0,020	
	Latitude	0,876	0,069	-0,562	-0,685	
				n = 4		
Placettes de basse altitude	Précipitation			-0,973		
	Population			0,689		
	Température			-0,162		
	Longitude			0,528		
	Latitude			0,747		

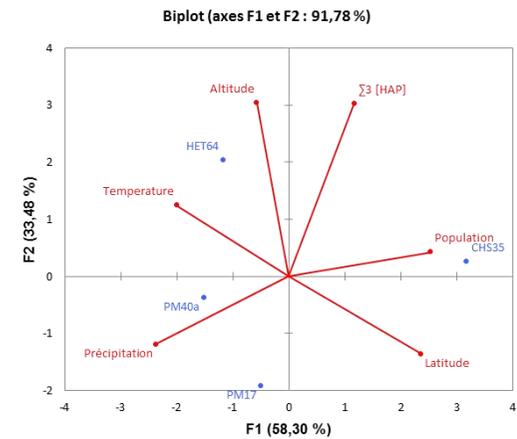
Tableau B-2 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\sum 3$ [HAP] et les autres variables environnementales

Paramètre fixé : longitude
Placettes de l'ouest de la France

1993/1995

1996/1998

1999/2001



2005/2007

2009/2011

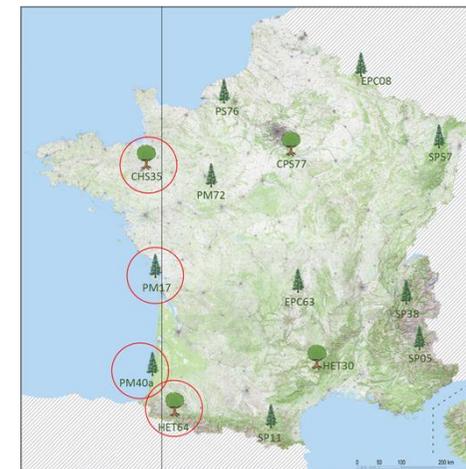


Figure B-4 : ACP pour les placettes de l'ouest de la France

Placettes du centre de la France

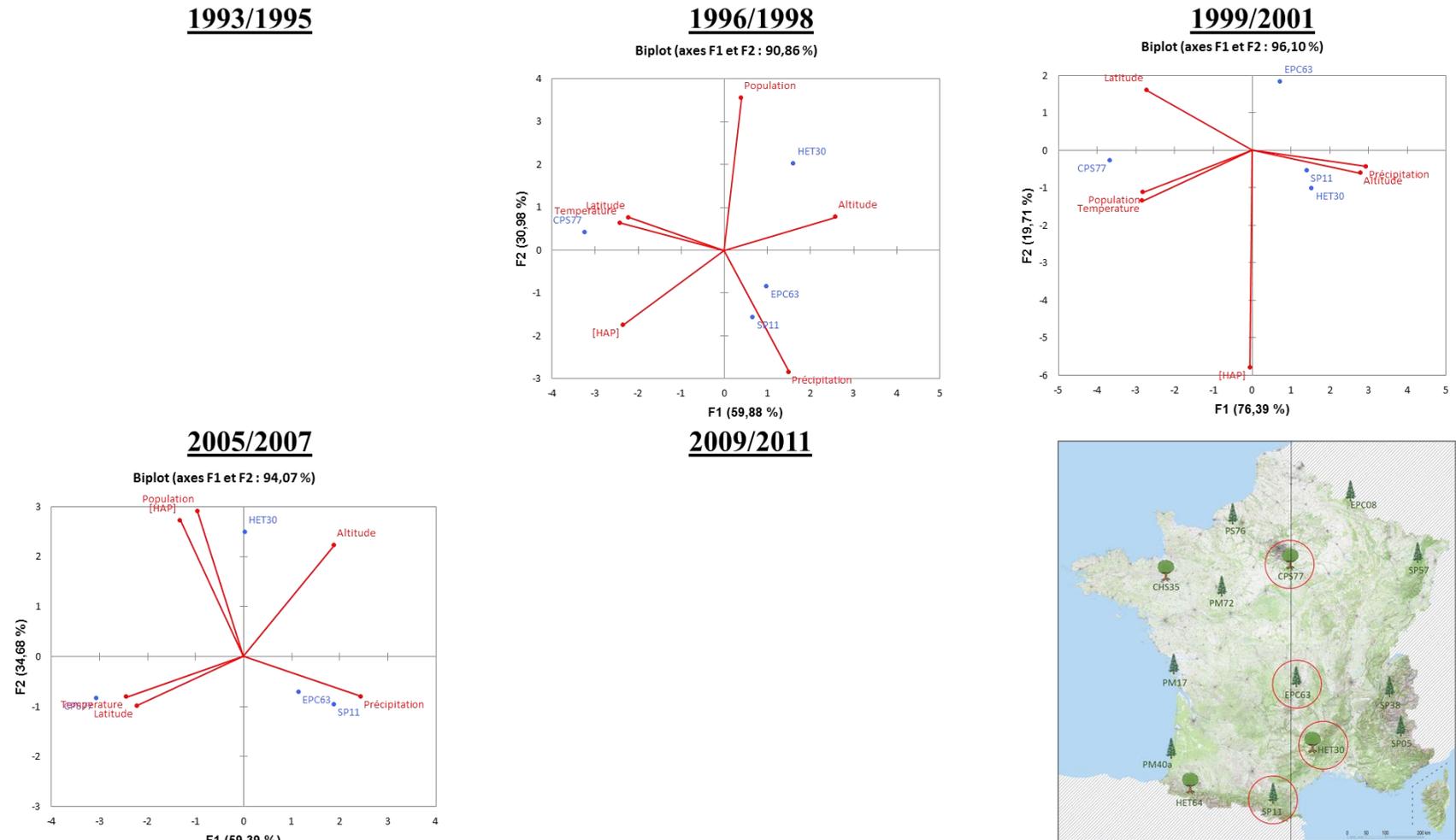


Figure B-5 : ACP pour les placettes du centre de la France

	Variable	1993/1995	1996/1998	1999/20001	2005/2007	2009/2011
Placettes de l'ouest				n = 4		
	Précipitation			-0,739		
	Population			0,567		
	Température			0,012		
	Altitude			0,660		
	Latitude			0,058		
Placettes du centre			n = 4			
	Précipitation		-0,125	0,057	-0,729	
	Population		-0,581	0,219	0,832	
	Température		0,716	0,245	0,339	
	Altitude		-0,958	0,097	0,146	
	Latitude		0,649	-0,249	0,114	

Tableau B-3 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\Sigma 3$ [HAP] et les autres variables environnementales

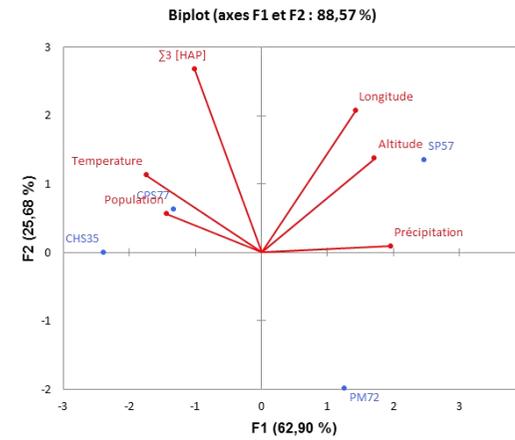
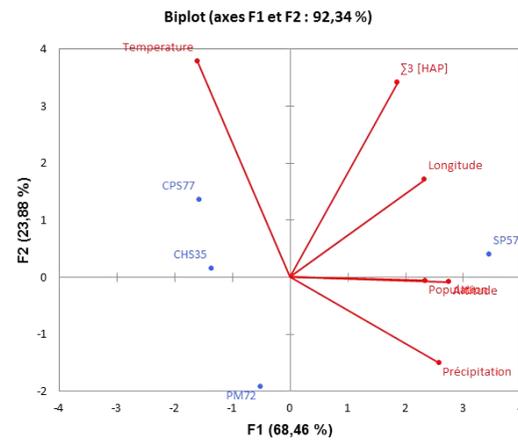
Paramètre fixé : latitude

Placettes du nord de la France

1993/1995

1996/1998

1999/2001



2005/2007

2009/2011

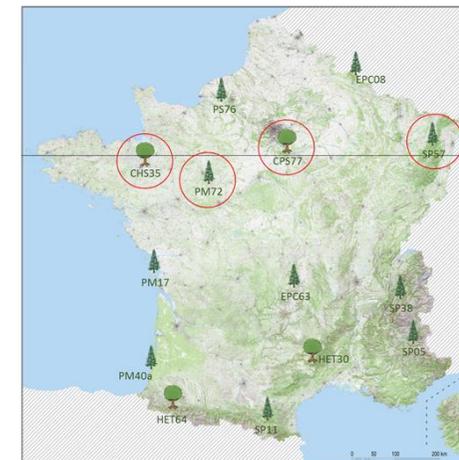


Figure B-6 : ACP pour les placettes du nord de la France

Placettes du sud de la France

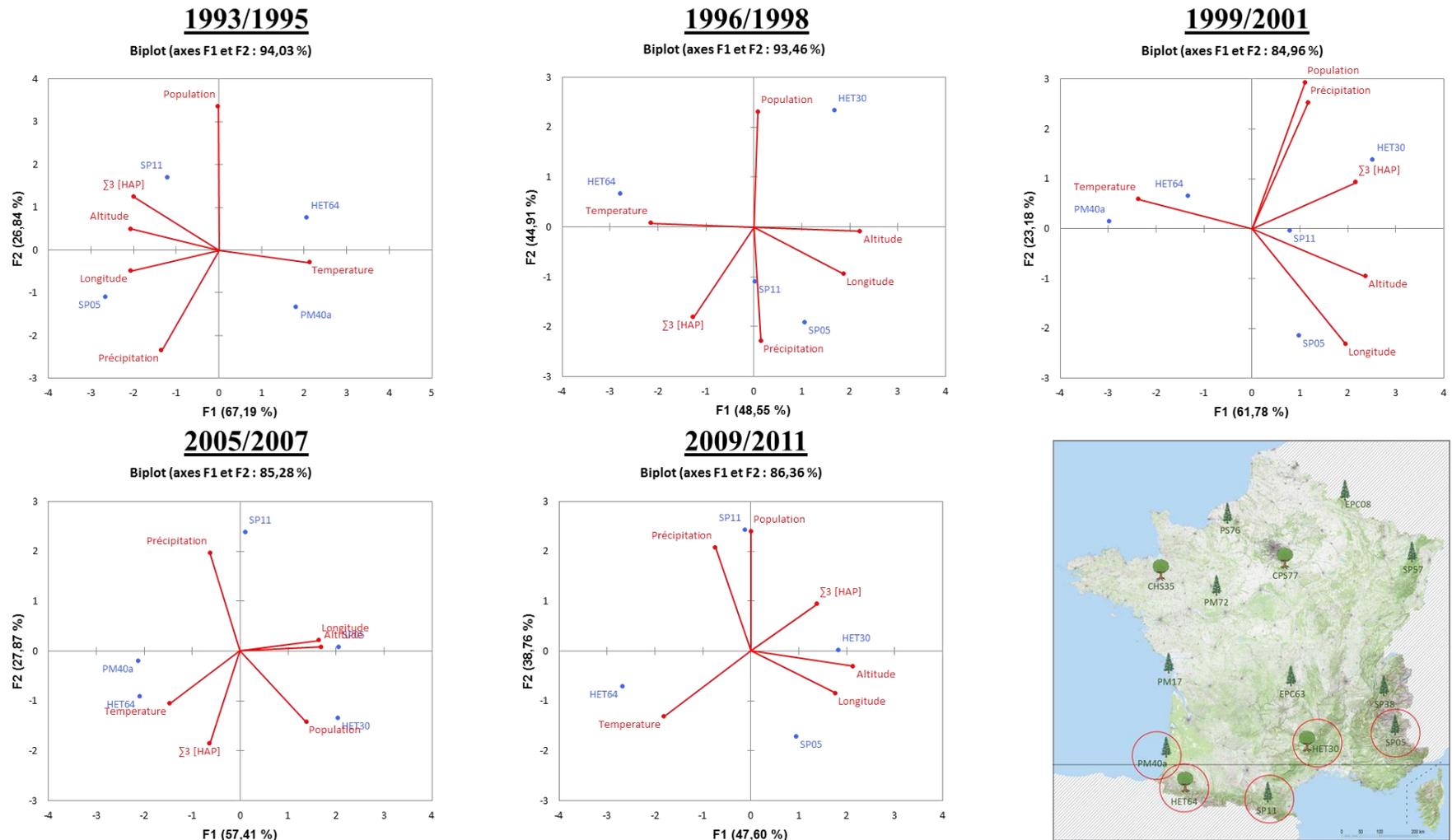


Figure B-7 : ACP pour les placettes du sud de la France

	Variable	1993/1995	1996/1998	1999/20001	2005/2007	2009/2011
Latitude du nord			n = 4			
	Précipitation		0,383	-0,475		
	Population		0,620	0,537		
	Température		0,205	0,750		
	Altitude		0,656	-0,053		
	Longitude		0,797	0,202		
		n = 4		n = 5		n = 4
Latitude du sud	Précipitation	0,374	0,664	0,408	-0,162	-0,135
	Population	0,388	-0,738	0,606	0,194	0,355
	Température	-0,960	0,596	-0,772	0,507	-0,682
	Altitude	0,895	-0,481	0,786	-0,252	0,509
	Longitude	0,796	-0,051	0,529	-0,452	0,079

Tableau B-4 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\Sigma 3$ [HAP] et les autres variables environnementales

Paramètre fixé : température

Groupe A : température moyenne \pm écart type = $15,9 \pm 0,7^\circ\text{C}$

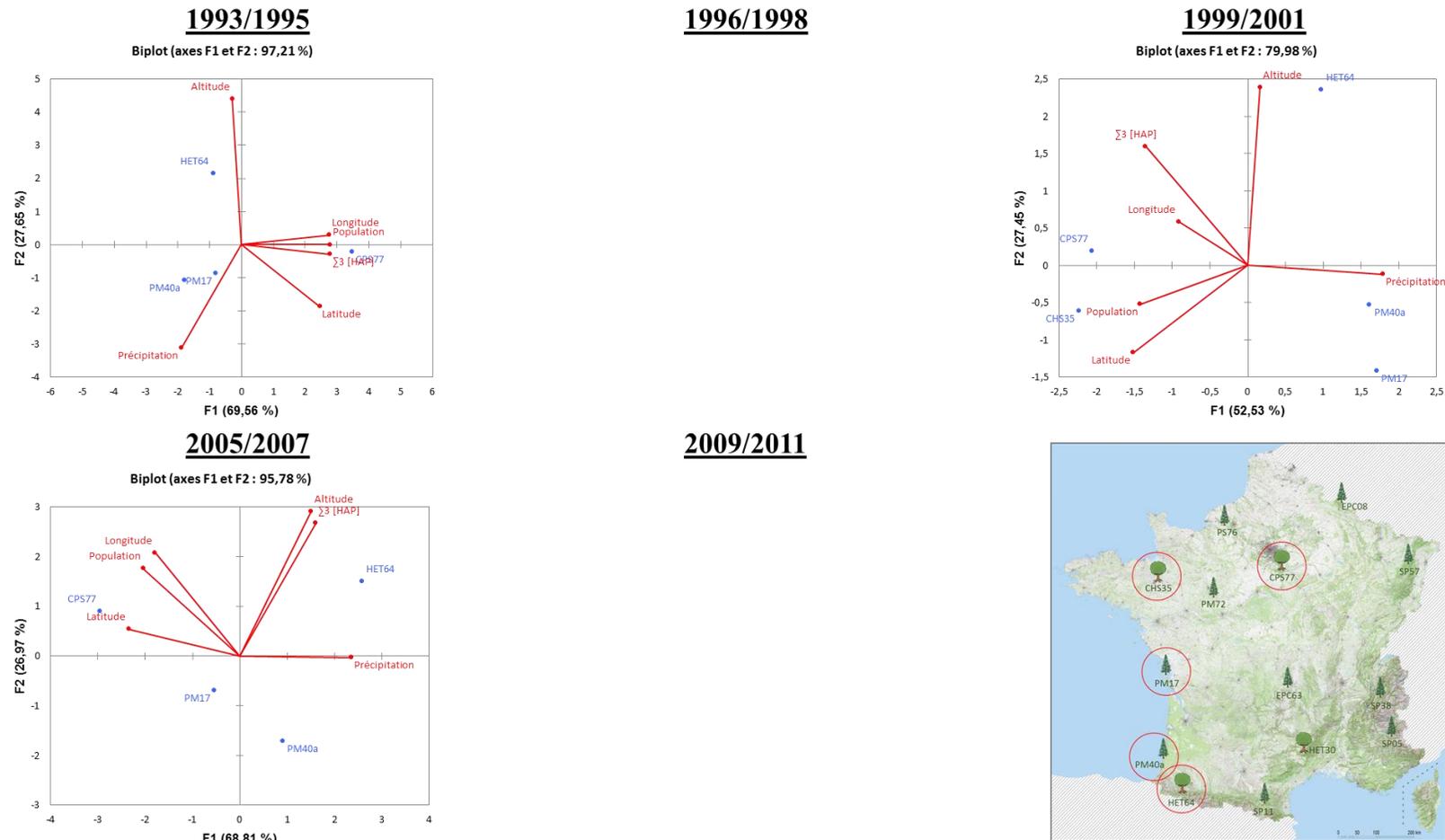


Figure B-8 : ACP pour les placettes du groupe A

Groupe B : température moyenne \pm écart type = $12,4 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$

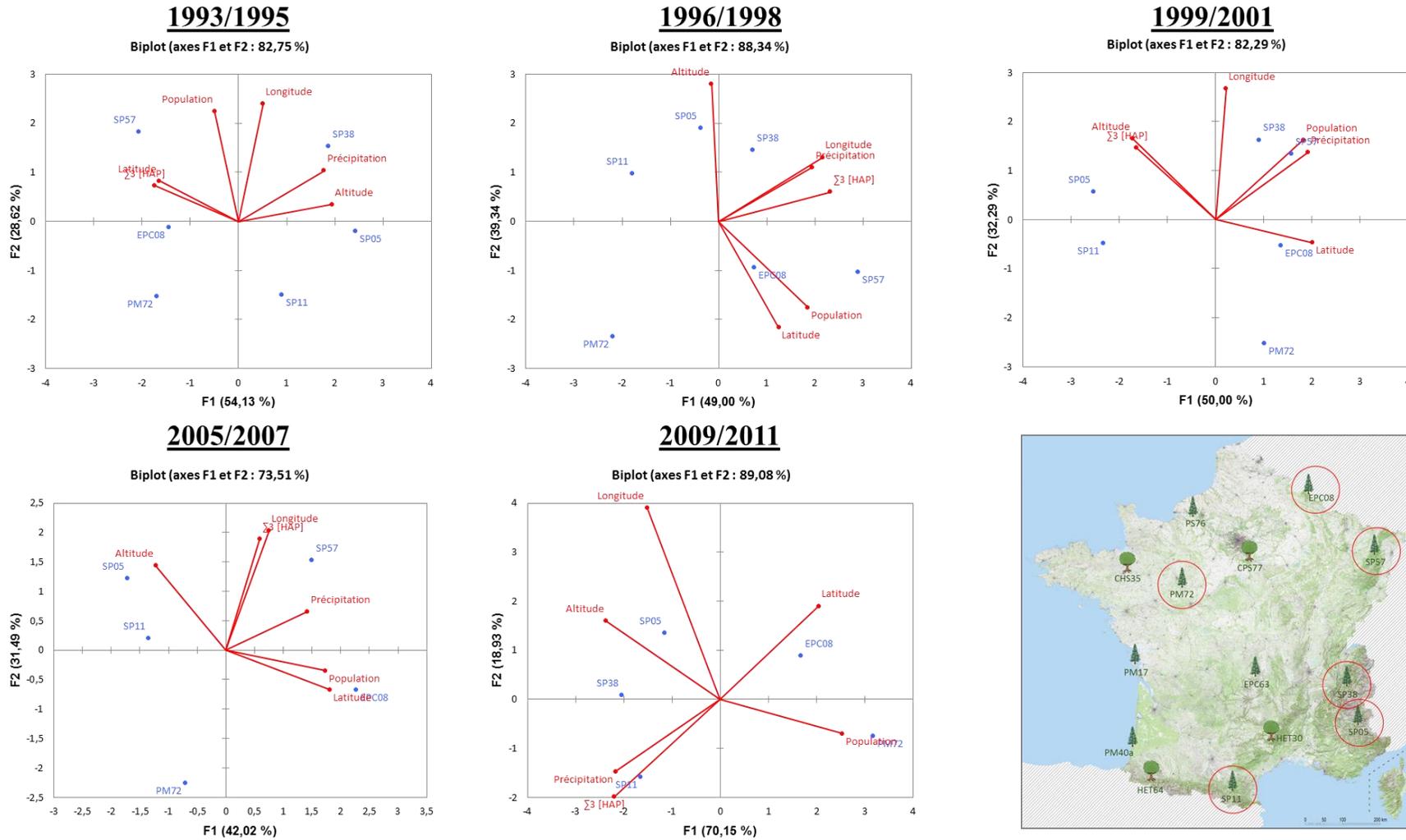


Figure B-9 : ACP pour les placettes du groupe B

Groupe C : température moyenne \pm écart type = $11,7 \pm 0,7^{\circ}\text{C}$

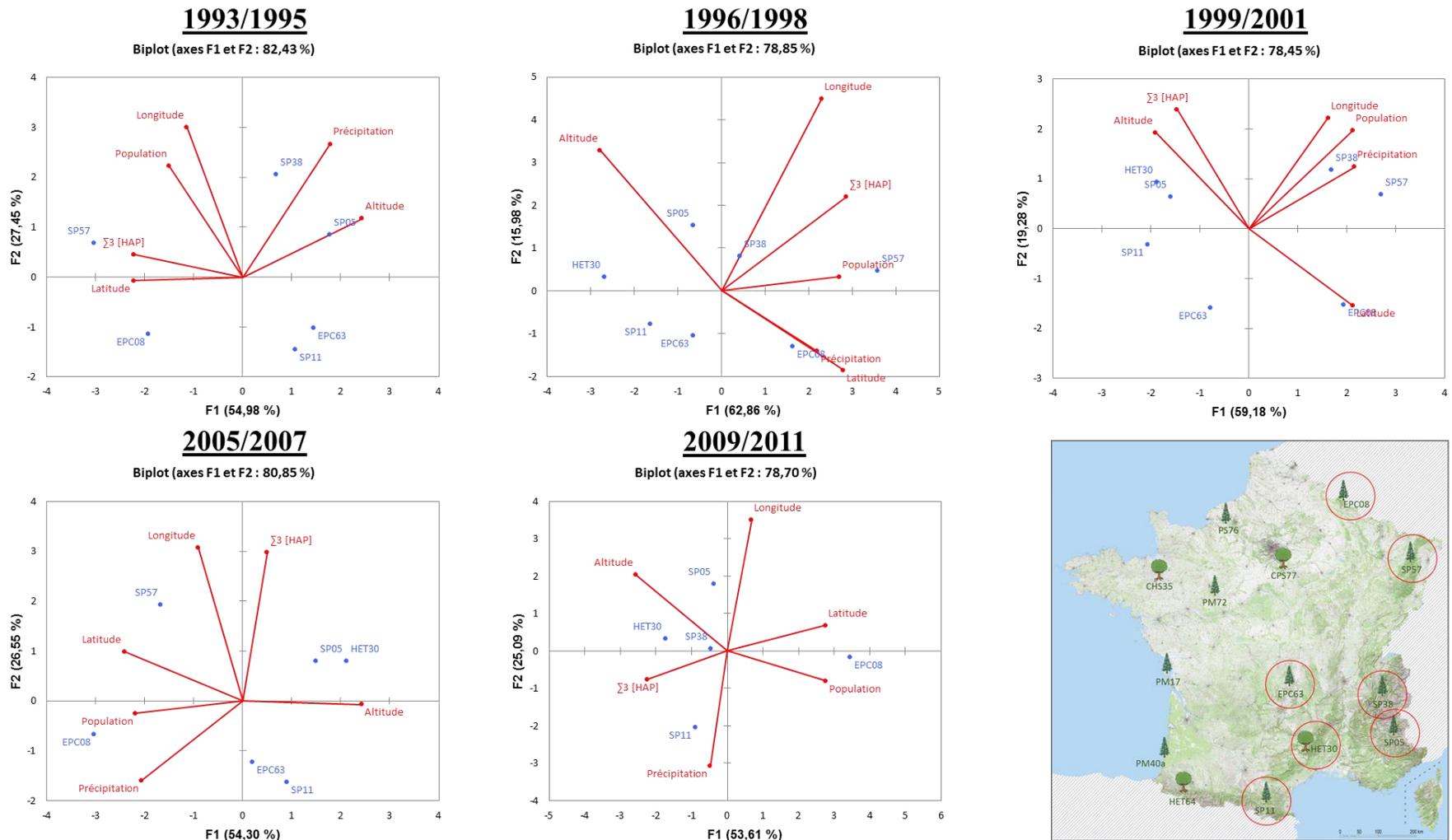


Figure B-10 : ACP pour les placettes du groupe C

	Variable	1993/1995	1996/1998	1999/20001	2005/2007	2009/2011
		n = 4		n = 5	n = 4	
Groupe A	Précipitation	-0,793		-0,597	0,638	
	Population	0,504		0,998	-0,205	
	Altitude	0,532		-0,160	0,946	
	Longitude	0,462		0,990	-0,206	
	Latitude	0,290		0,874	-0,551	
			n = 6		n = 5	
Groupe B	Précipitation	-0,713	0,653	-0,322	0,353	0,924
	Population	0,373	0,632	-0,280	-0,157	-0,743
	Altitude	-0,754	0,152	0,584	0,015	0,582
	Longitude	0,069	0,870	0,381	0,700	0,246
	Latitude	0,631	0,161	-0,605	0,086	-0,696
		n = 6	n = 7	n = 5	n = 6	
Groupe C	Précipitation	-0,555	0,661	-0,340	-0,345	0,056
	Population	0,499	0,641	-0,303	-0,303	-0,566
	Altitude	-0,688	-0,588	0,442	0,027	0,586
	Longitude	0,502	0,770	-0,164	0,373	-0,418
	Latitude	0,505	0,479	-0,583	-0,007	-0,574

Tableau B-5 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\Sigma 3$ [HAP] et les autres variables environnementales

Paramètre fixé : précipitation

Groupe 1 : précipitation moyenne \pm écart type = 758 ± 86 mm

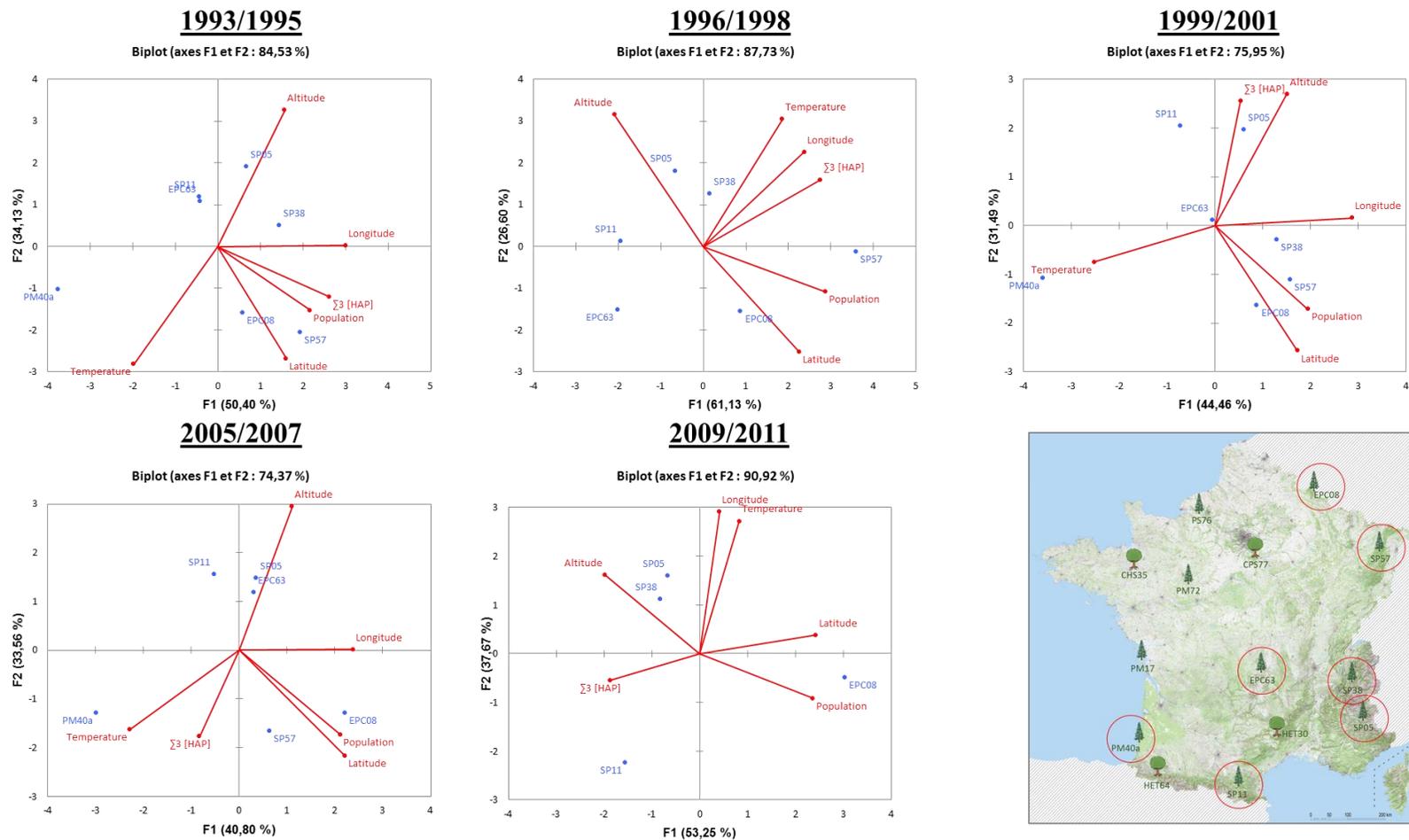


Figure B-11 : ACP pour les placettes du groupe 1

Groupe 2 : précipitation moyenne \pm écart type = 642 ± 116 mm

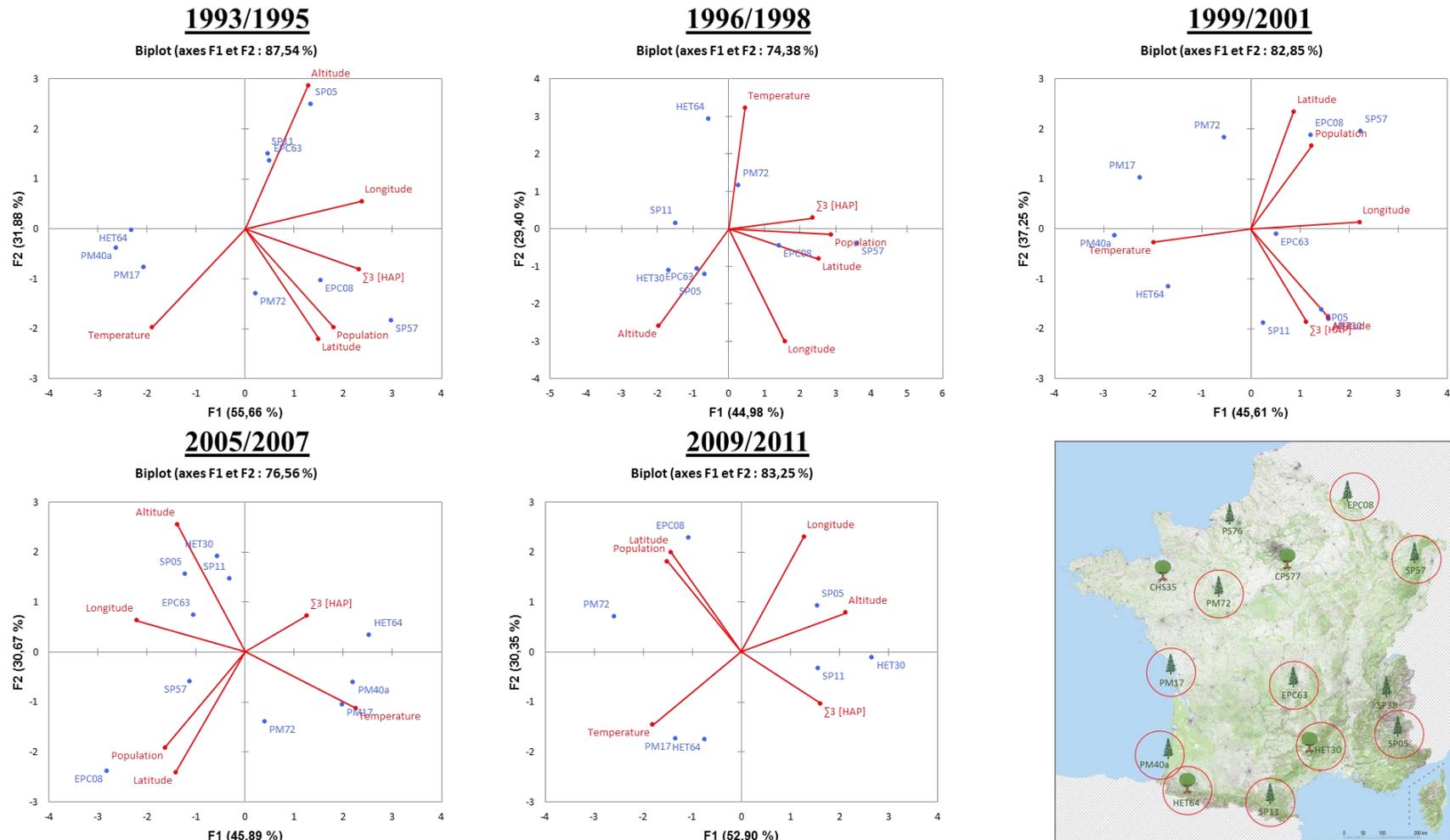


Figure B-12 : ACP pour les placettes du groupe 2

Groupe 3 : précipitation moyenne \pm écart type = 428 ± 133 mm

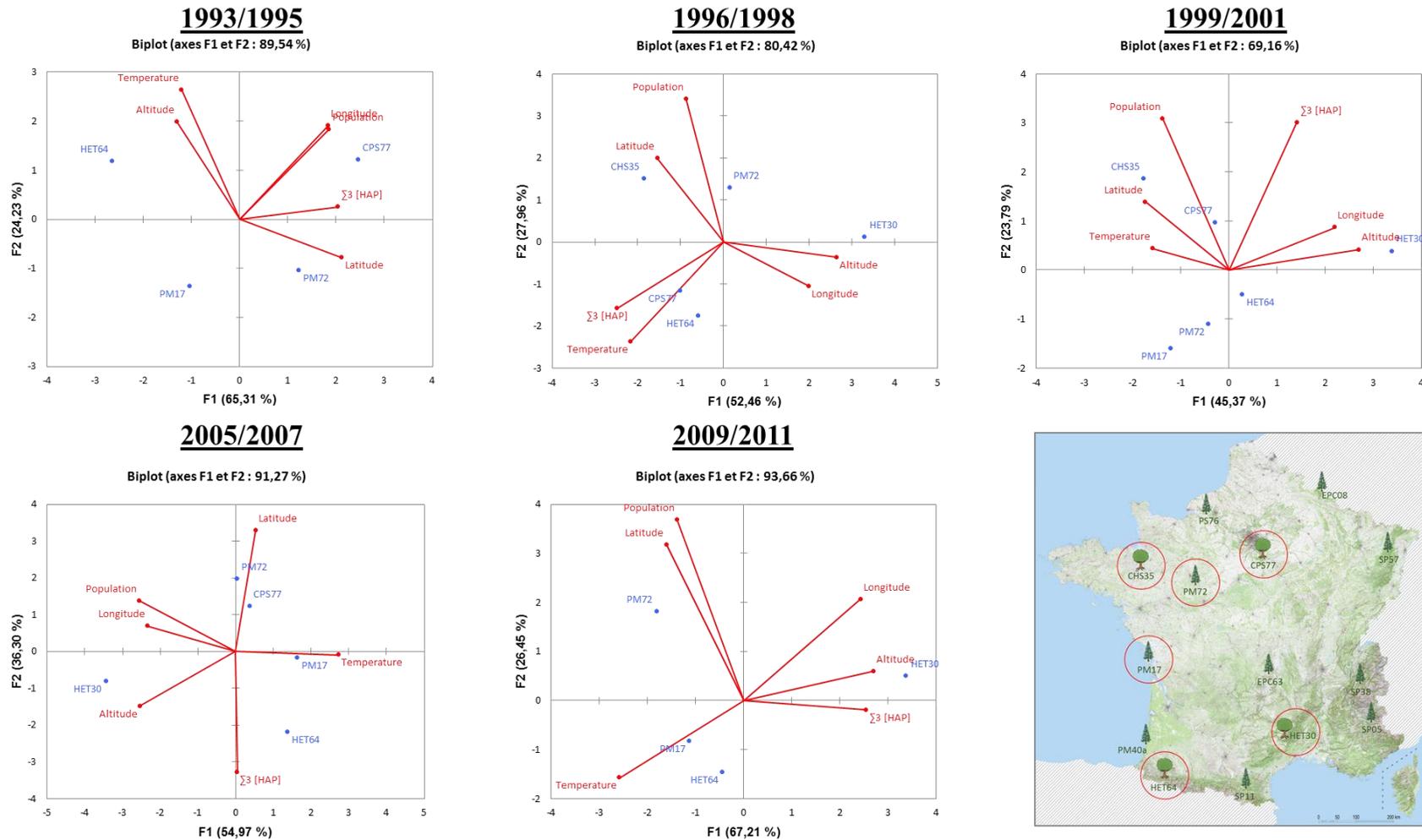


Figure B-13 : ACP pour les placettes du groupe 3

	Variable	1993/1995	1996/1998	1999/20001	2005/2007	2009/2011
		n = 7	n = 6	n = 7	n = 6	n = 4
Groupe 1	Population	0,607	0,831	-0,120	-0,271	-0,635
	Température	-0,274	0,712	-0,167	0,405	-0,283
	Altitude	0,126	-0,383	0,369	-0,447	0,338
	Longitude	0,772	0,828	0,269	0,209	-0,276
	Latitude	0,572	0,385	-0,351	0,134	-0,648
		n = 9	n = 8	n = 10		n = 8
Groupe 2	Population	0,785	0,580	0,043	-0,282	-0,550
	Température	-0,528	0,394	-0,145	0,404	-0,481
	Altitude	0,247	-0,323	0,708	-0,077	0,511
	Longitude	0,750	0,519	0,428	-0,117	0,012
	Latitude	0,613	0,285	-0,515	-0,331	-0,493
		n = 4	n = 5	n = 6	n = 5	n = 4
Groupe 3	Population	0,788	-0,061	0,304	-0,434	-0,584
	Température	-0,601	0,946	0,102	0,103	-0,839
	Altitude	-0,319	-0,750	0,552	0,371	0,830
	Longitude	0,819	-0,425	0,492	-0,042	0,750
	Latitude	0,867	0,333	-0,255	-0,813	-0,418

Tableau B-6 : Coefficient de corrélation de Pearson entre la $\Sigma 3$ [HAP] et les autres variables environnementales

Annexe C

I. Flux de biomasse foliaire sénescente

B (kg.ha⁻¹.an⁻¹)	1993/1995	1996/1998	1999/2001	2005/2007	2009/2011
CHS35	2259,0	2162,7	2605,0	2400,0	2356,7
CPS77	2849,3	2365,3	2251,5	1547,0	1669,3
EPC08	2554,0	2712,0	2872,0	2361,0	1924,0
EPC63	4188,0	3474,0	3729,0	3009,0	7641,7
HET30	2394,0	2577,3	3093,0	3039,0	2918,6
HET64	2375,0	2426,0	1981,0	2666,4	3312,0
PM17	2034,0	2625,0	2967,0	2753,0	2594,8
PM40a	4141,7	4061,0	4085,0	4279,0	4141,7
PM72	1232,0	2165,0	2139,0	2342,0	1969,5
PS76	1882,0	2022,0	1395,5	889,0	1547,1
SP05	1759,9	1960,7	1556,0	1565,0	1958,0
SP11	2214,0	2098,0	2406,0	2294,0	2058,0
SP38	1428,6	1683,0	2106,7	861,0	1063,8
SP57	2120,0	2134,0	2046,0	1251,0	1590,0

Tableau C-1 : Flux des feuilles et des aiguilles qui tombent sur les sites d'étude pour chaque période

II. Poids des couches organiques par unité de surface

Placette	Couche prélevée	M (t/ha)
CHS35	OLF	57,74
CHS35	OH	22,01
CPS77	OLFH	23,94
EPC08	OLFH	48,51
EPC63	OLF	61,97
HET30	OLF	26,89
HET30	OH	16,1
HET64	OLF	9,47
PM17	OLF	34,53
PM17	OH	55,02
PM40a	OLF	8,61
PM40a	OH	99,4
PM72	OLFH	44,43
PS76	OLF	69,02
PS76	OH	61,59
SP05	OLFH	28,08
SP11	OLF	6,09
SP38	OLFH	34,95
SP57	OLF	8,4

Tableau C-2 : Poids des couches organiques par unité de surface (t/ha) pendant C1

Placette	Couche prélevée	M (t/ha)
CHS35	OL	12,23
CHS35	OF	13,33
CHS35	OH	42,73
CPS77	OL	5,29
CPS77	OFH	13,84
EPC08	OL	8,4
EPC08	OF	34,33
EPC08	OH	16,66
EPC63	OL	10,66
EPC63	OF	9,8
EPC63	OH	14,17
HET30	OL	7,77
HET30	OF	11,75
HET30	OH	23,06
HET64	OL	10,39
PM17	OL	3,76
PM17	OF	13,72
PM17	OH	7,19
PM40a	OL	11,56
PM40a	OF	8,98
PM40a	OH	129,91
PM72	OL	10,22
PM72	OF	13,34
PM72	OH	74,59
PS76	OL	8,24
PS76	OF	7,78
PS76	OH	66,5
SP05	OL	5,56
SP05	OFH	30,2
SP38	OL	10,29
SP38	OF	8,6
SP38	OH	6,29
SP57	OL	3,69
SP57	OF	3,72

Tableau C-3 : Poids des couches organiques par unité de surface (t/ha) pendant C2

Annexe D

Fiches descriptives des sites d'étude

Avant-propos

Données météorologiques :

Calculées sur la période entre le temps de pousse de la feuille ou de l'aiguille et le temps de prélèvement.

Roses des vents dominants :

a) : 1993/1995 ; b) : 1996/1998 ; c) : 1999/2001 ; d) : 2005/2007 ; e) : 2009/2011 ; N : nord ; S : sud ; O : ouest ; E : est.

Villes proches :

Les villes situées dans la direction des vents dominants uniquement dans un rayon d'une cinquantaine de km.

Description pédologique (adaptée d'après Brethes et Ulrich (1997)) :

Type de sol : selon le référentiel pédologique

C% et N% : C et N total (0-10 cm) ; C et N organique (10-20 cm et 20-40 cm)

CEC : en Cmol de charges/Kg de terre fine

Corg : Carbone Organique

Profil de sol :

Des informations plus détaillées sont consultables dans Brethes et Ulrich (1997)

CHS35

Forêt domaniale de Rennes
 Commune de Liffré (Ille-et-Vilaine)
 Latitude : 48°10'41" N
 Longitude : 1°32'01" W



Altitude : 80 m

Climat : océanique

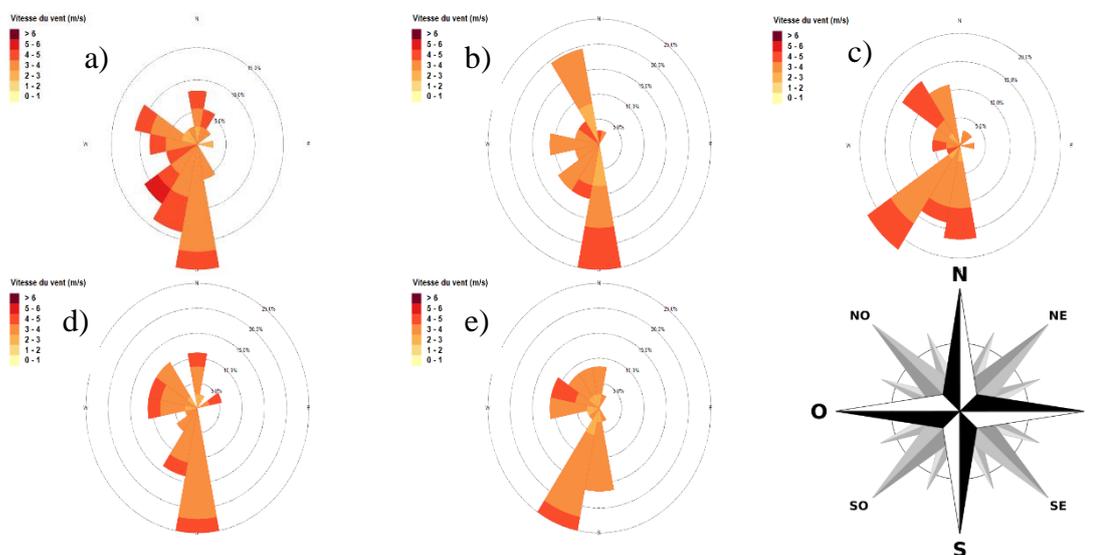
Rattachement phytosociologique : *Quercenion robori-petraeae*

Essence(s) secondaire(s) : hêtre

- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	258	265	262	283	187
Température moyenne (°C)	16	14	15	15	15

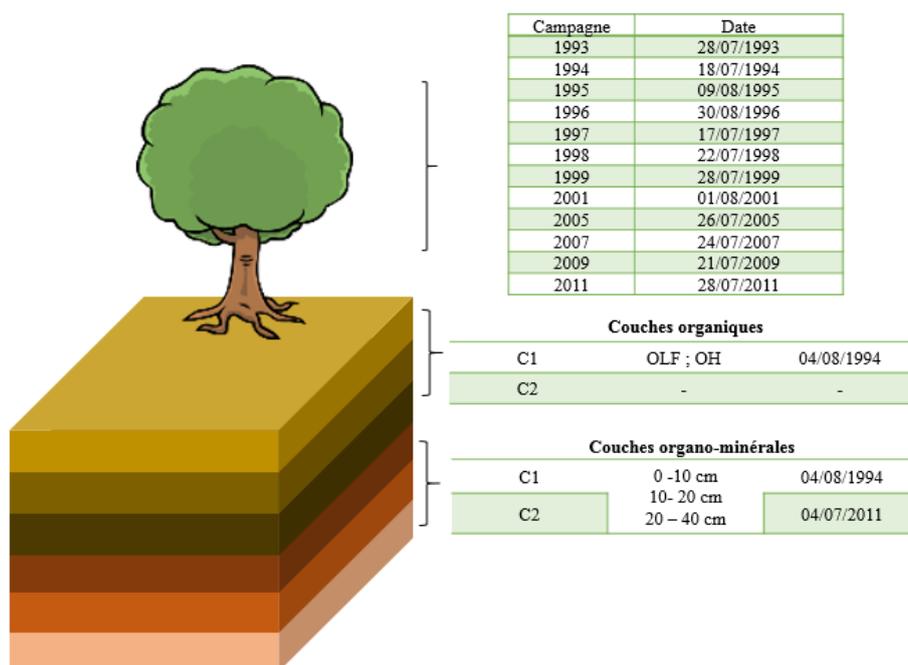
- Roses des vents dominants¹



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
SO	Rennes (10)	207 922
	Noyal-sur-Vilaine (7)	4 997
S	Châteaugiron (15)	6 302
	Janzé (24)	7 711
	Châteaubriant (53)	12 466

- Dates d'échantillonnage



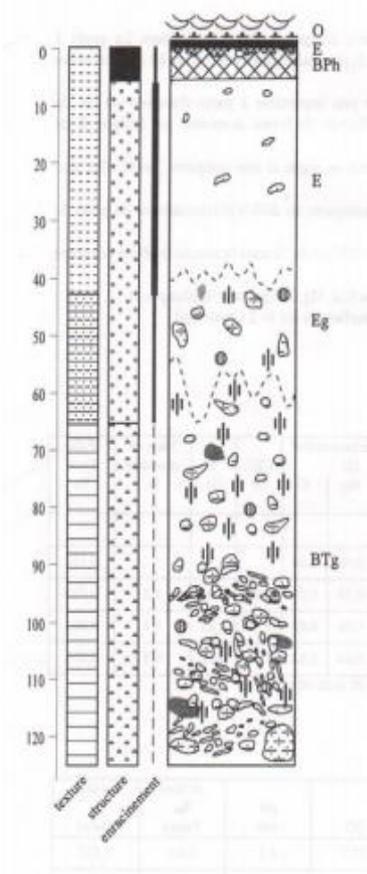
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : luvisol typique
- ❖ Matériau limono-sableux
- ❖ Une charge en éléments grossiers faible
- ❖ Lessivage modéré de l'argile
- ❖ La minéralisation de l'azote et l'activité biologique est ralentie
- ❖ Géologie : schistes verts et schistes graphiteux du briovérien moyen

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	42,9	1,95	22	4,1	5,02	9,2	1,01
10 - 20	16,2	0,96	17	4,5	2,75	8,4	0,92
20 - 40	7,6	0,67	11	4,5	1,67	6,8	0,9

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
E+BPh	1 - 4	16,8	29,7	25,0	10,8	17,7	4,3
E	10 - 30	15,7	29,1	23,5	11,7	20,0	4,6
BTg	70 - 110	36,7	30,4	9,8	5,7	17,4	4,9

- Profil de sol

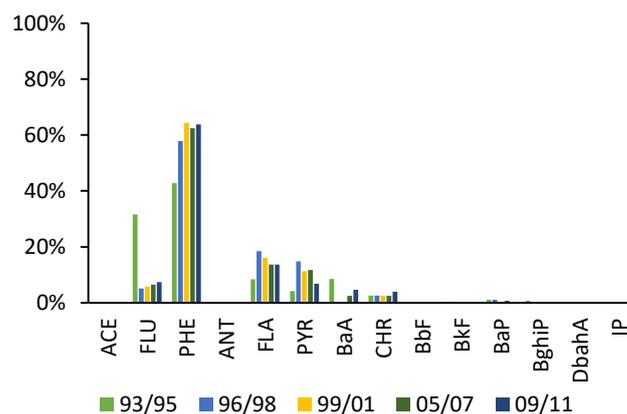


Résultats

Feuilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	212	59	53	81	66

- Profils des HAP

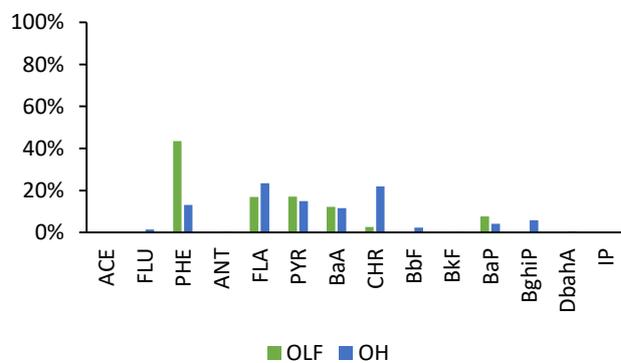


Horizons organiques

Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	75	811
	C2	-	-

- Profils des HAP

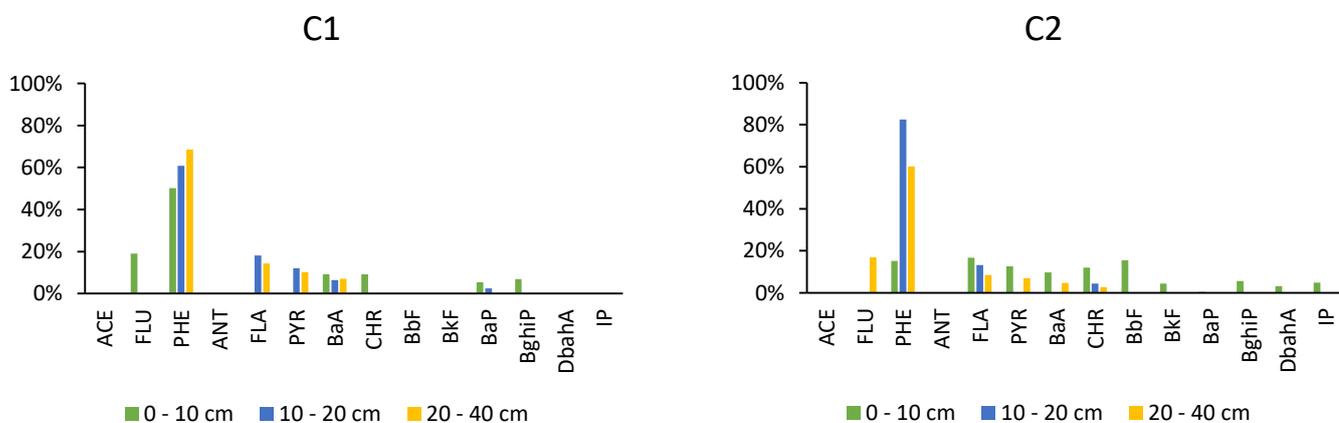
C1



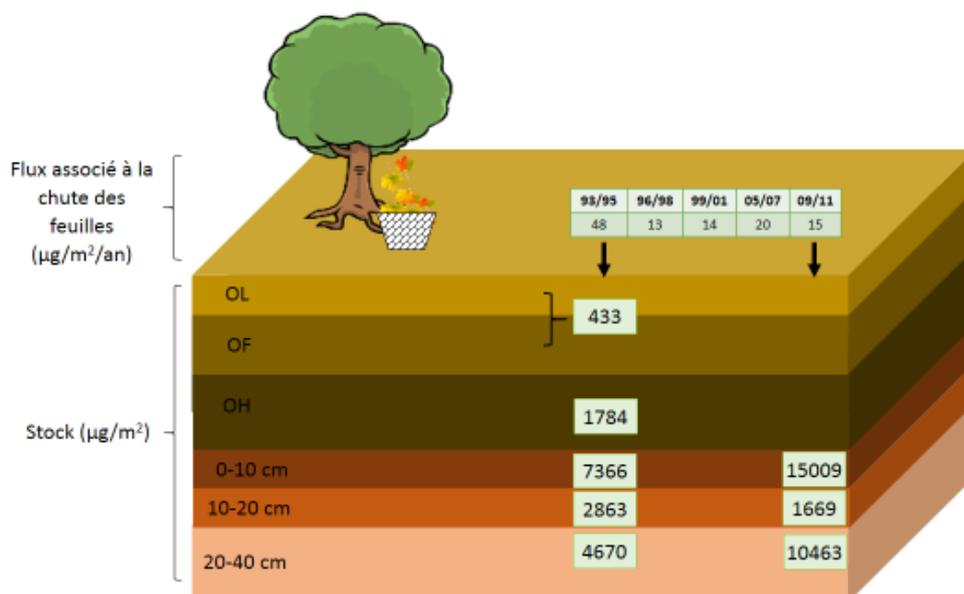
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	80	37	31
	C2	164	21	68
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	2061	2359	3599
	C2	3990	1492	10346

- Profils des HAP

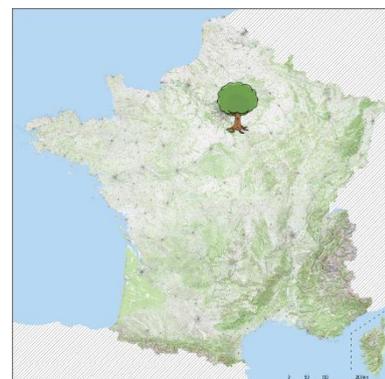


Flux et stocks



CPS77

Forêt domaniale de Fontainebleau
Commune de Fontainebleau (Seine et Marne)
Latitude : 48°27'14" N
Longitude : 2°43'02" E



Altitude : 80 m

Climat : semi-océanique

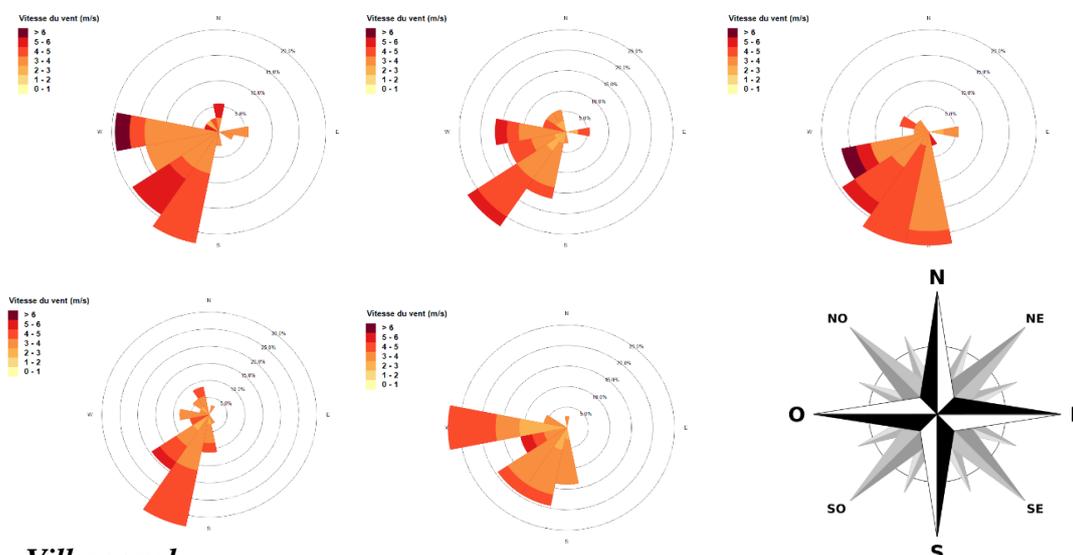
Rattachement phytosociologique : *Quercenion robori-petraeae*

Essence(s) secondaire(s) : charme et hêtre

- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	291	246	307	220	254
Température moyenne (°C)	16	15	16	16	16

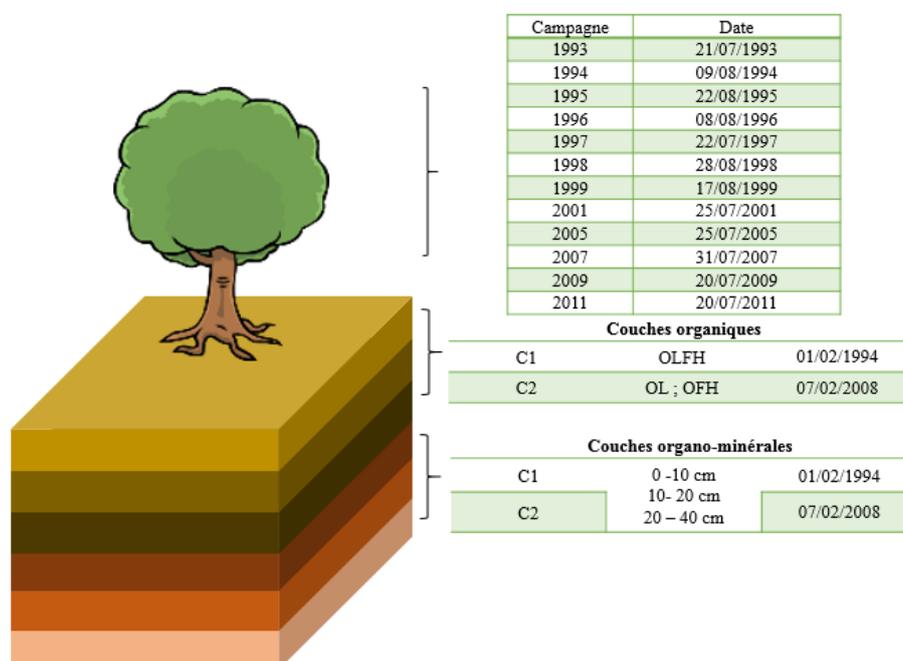
- Roses des vents dominant



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
SO	Malesherbes (28)	6 015
	Fontainebleau (6)	15 740
S	Nemours (20)	12 813
	Montargis (47)	15 755
	Barbizon (8)	1 587
O	Perthes (13)	2 088
	la Ferté Alais (27)	4 015
	Etampes (40)	22 306

- Dates d'échantillonnage



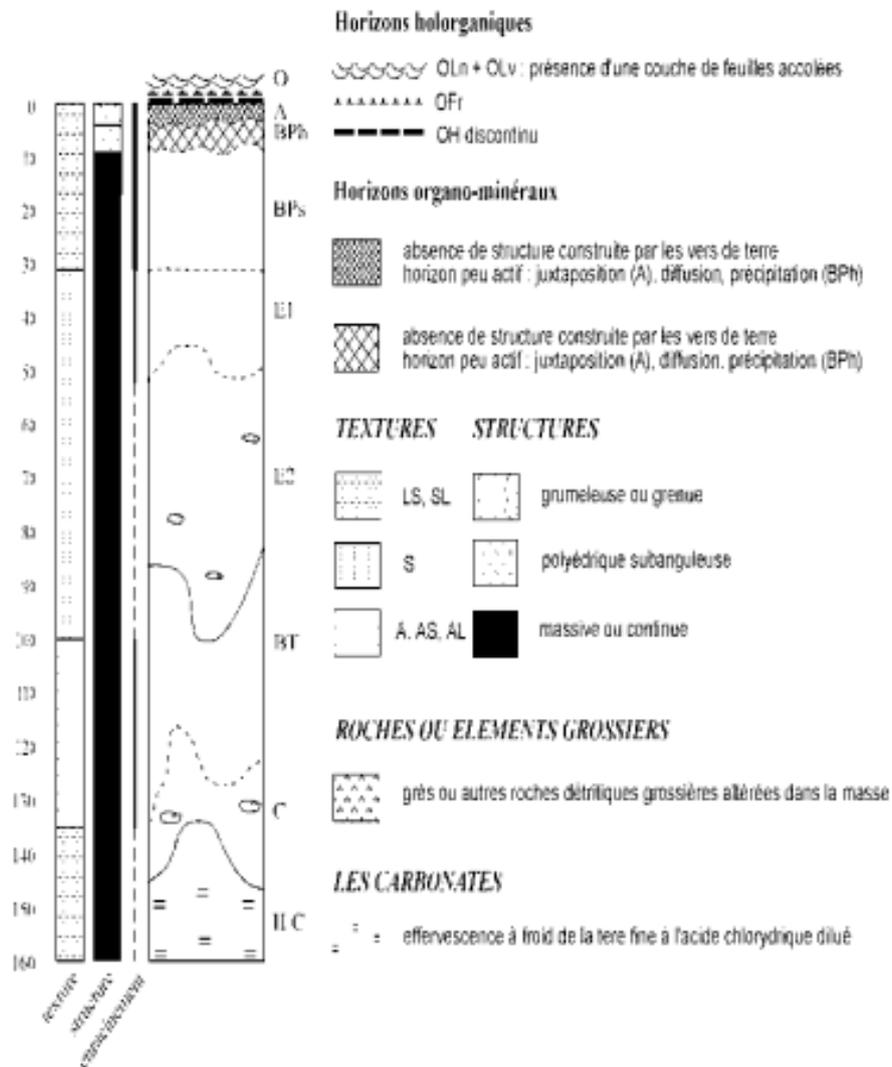
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : luvisol typique
- ❖ Texture sableuse à sablo-limoneuse
- ❖ Présence de sable carbonaté
- ❖ Une podzolisation superficielle nette
- ❖ La minéralisation de l'azote est moyenne
- ❖ Géologie : formations sableuses

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	2,9	1,3	18	4,6	1,74	61,5	1,22
10 - 20	5,0	0,3	15	4,7	0,90	17,8	1,36
20 - 40	2,5	0,2	13	5,0	0,66	47,0	1,36

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A + BPh	0 - 5	5,0	6,9	6,2	66,6	15,3	4,5
BPs	10 - 25	3,9	5,3	6,3	73,2	11,3	5,0
BT	105 - 125	21,2	10,6	10,0	51,6	6,6	6,1

- Profil de sol

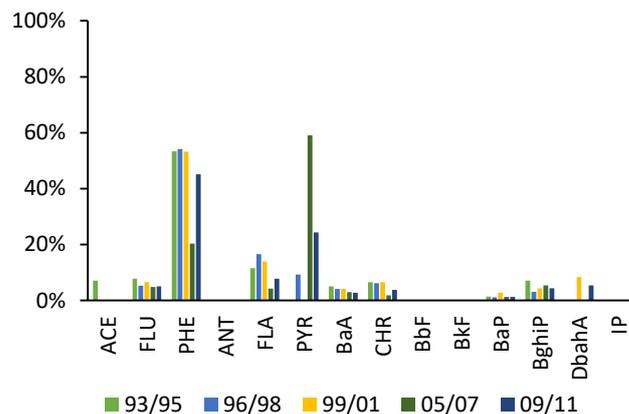


Résultats

Feuilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	108	71	61	102	93

• Profils des HAP

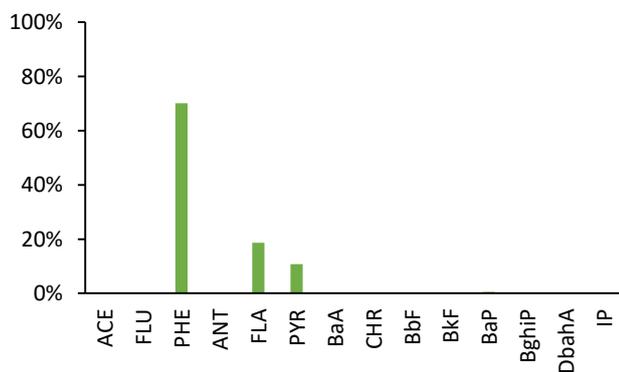


Horizons organiques

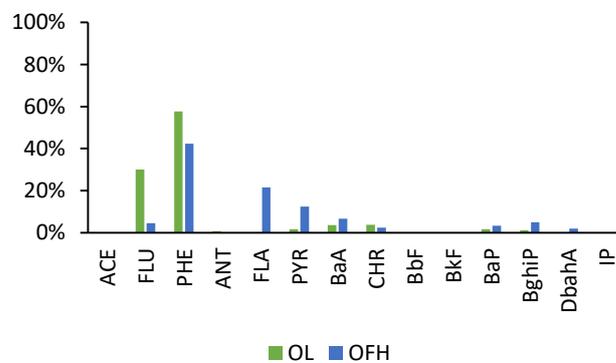
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	188	
	C2	192	209

Profils des HAP

C1



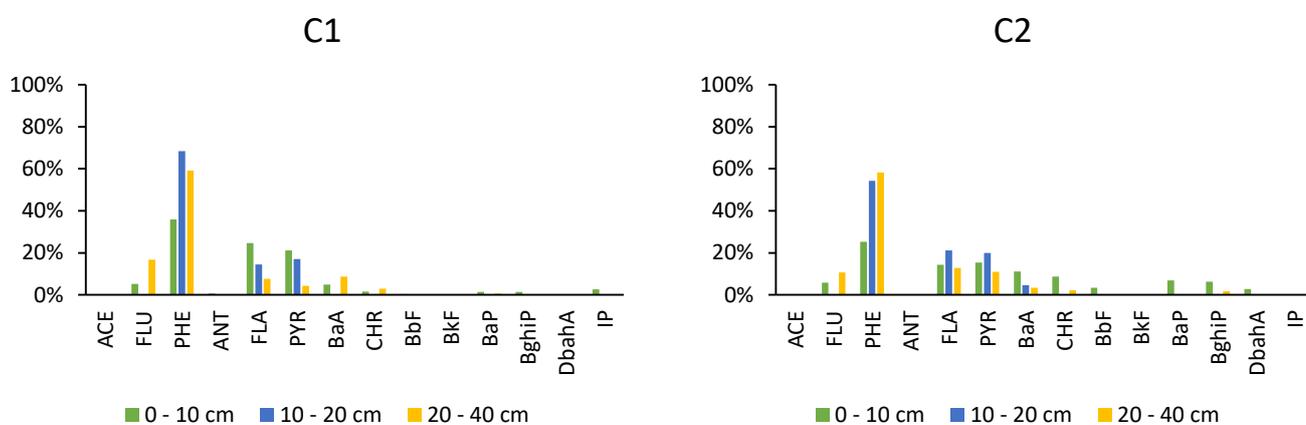
C2



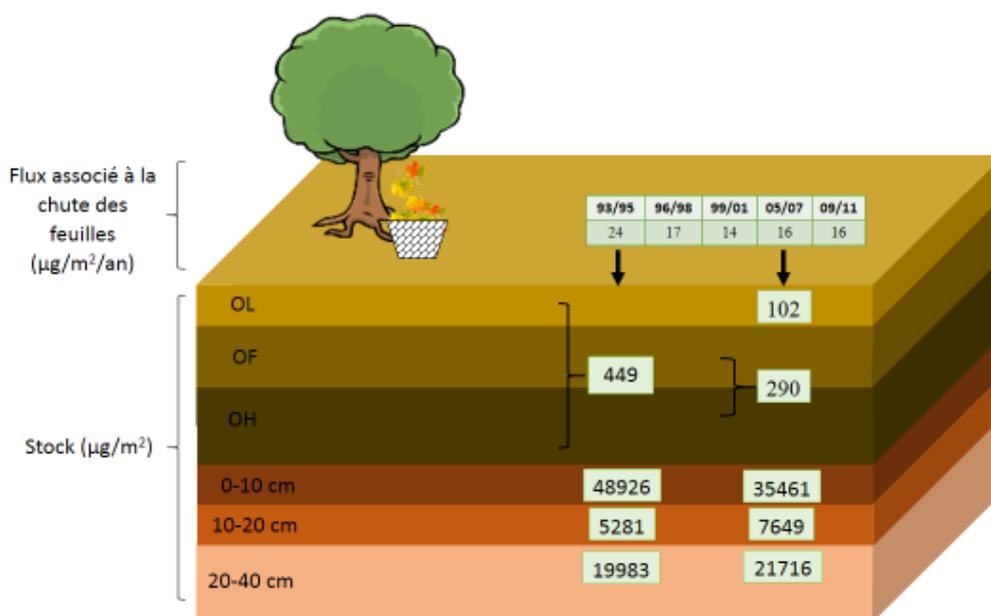
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	401	39	73
	C2	291	56	80
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	18405	6889	23398
	C2	20469	9799	23903

- Profils des HAP



Flux et stocks



EPC08

Forêt domaniale de la Croix-Scaille

Commune de Thilay (Ardennes)

Latitude : 49°55'42"N

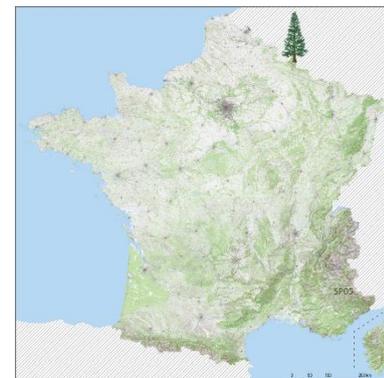
Longitude : 4°48'40"E

Altitude : 480 m

Climat : continental

Rattachement phytosociologique : *Quercenion robori-petraeae*

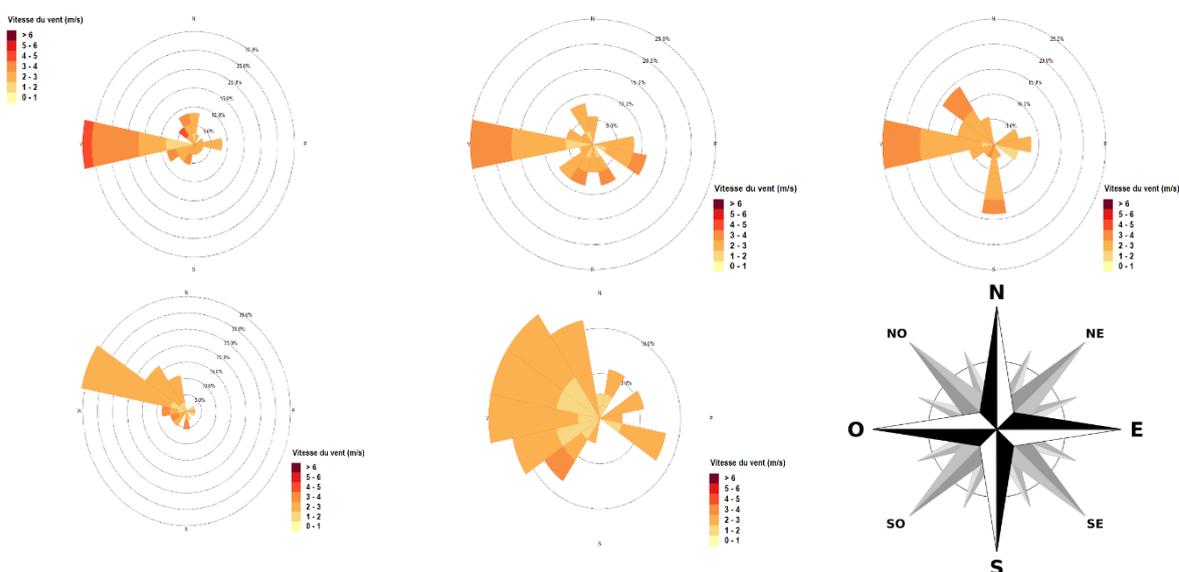
Essence(s) secondaire(s) : aucun



- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	527	831	893	830	497
Température moyenne (°C)	13	11	11	11	13

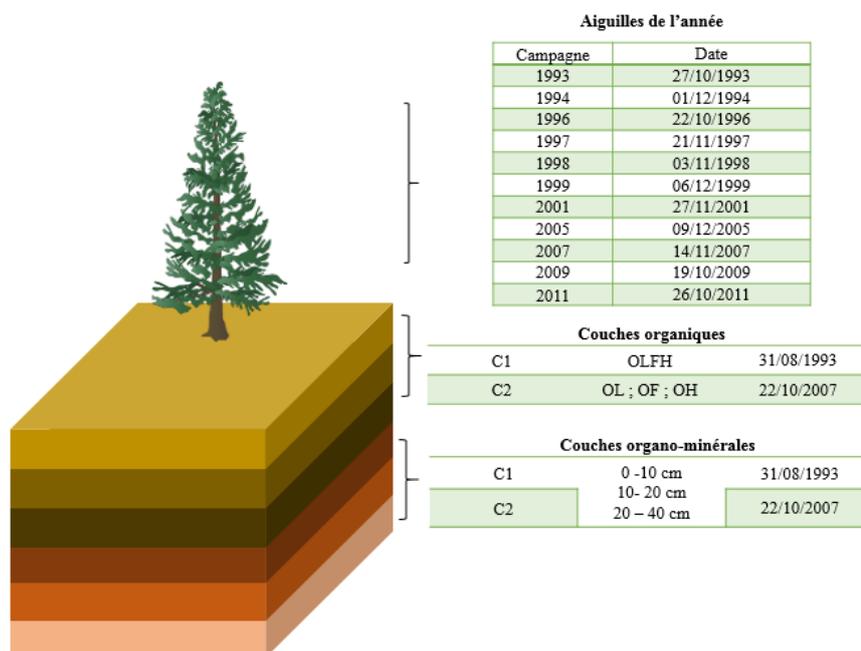
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
NO	Fumay (11)	3 986
	Charleroi (56)	201 572
O	Charleville-Mézières (10)	49 759
	Revin (12)	7 687
	Rocroi (21)	2 376
	Hirson (52)	9 473

- Dates d'échantillonnage



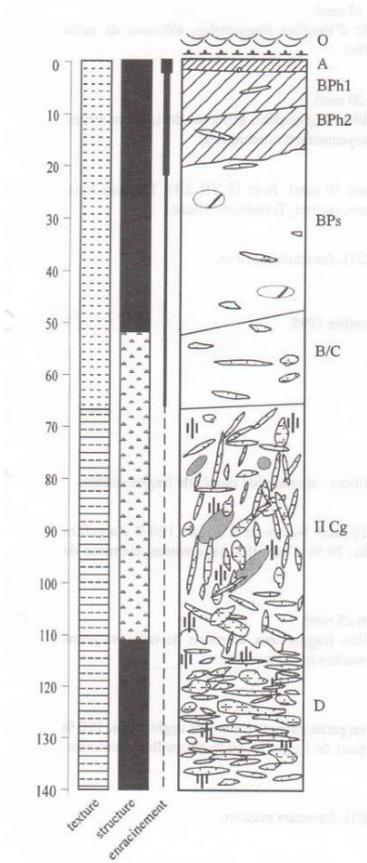
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : podzosol ocrique
- ❖ Une texture limoneuse à limono-argileuse
- ❖ Une charge en éléments grossiers faible en surface et augmentant en profondeur
- ❖ Une podzolisation bien marquée mais sans horizon E
- ❖ La minéralisation de l'azote est moyenne (C/N=17)
- ❖ Géologie : phyllades gris-bleu (revinien supérieur, cambrien)

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de Saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	50,3	3,0	17	3,9	7,74	4,1	0,72
10 - 20	22,0	1,8	12	4,3	4,32	3,7	0,76
20 - 40	14,3	1,4	10	4,5	2,05	5,9	0,75

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A	0 - 4	29,2	36,8	24,9	3,8	5,3	3,6
BPs	30 - 45	23,7	35,6	24,3	3,9	12,5	4,3
II Cg	70 - 90	14,9	33,5	29,6	7,3	14,7	4,5

- Profil de sol

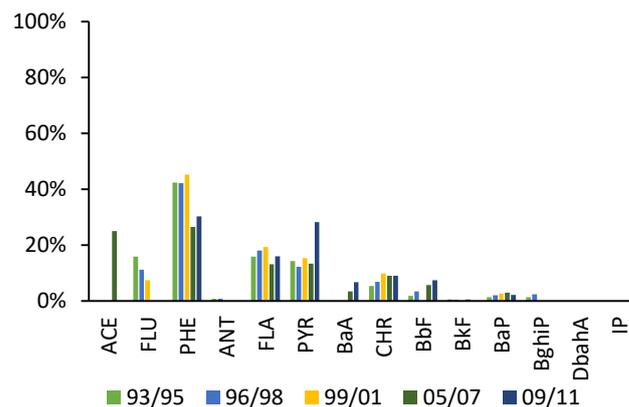


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	126	62	31	45	31

- Profils des HAP

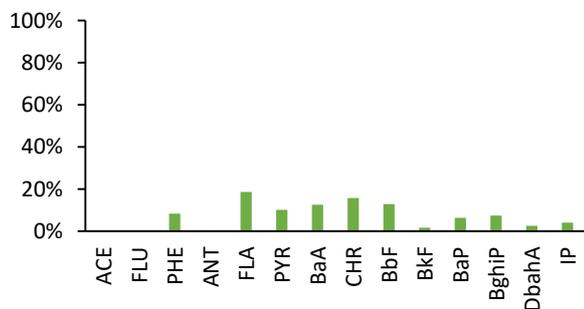


Horizons organiques

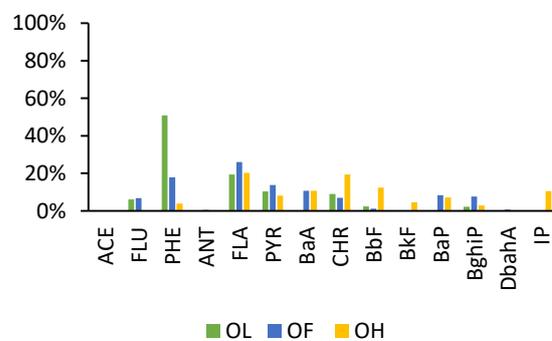
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps) C1		3378	
C2	76	406	1907

- Profils des HAP

C1



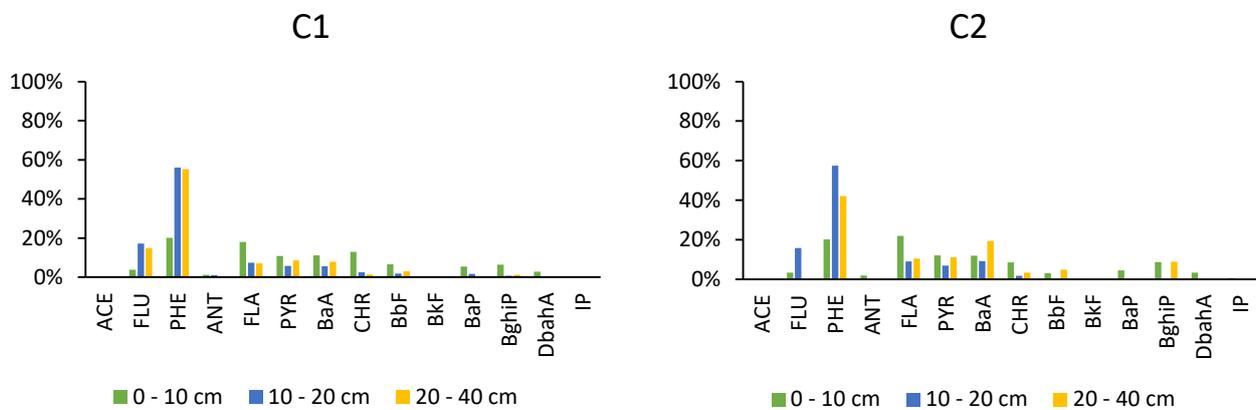
C2



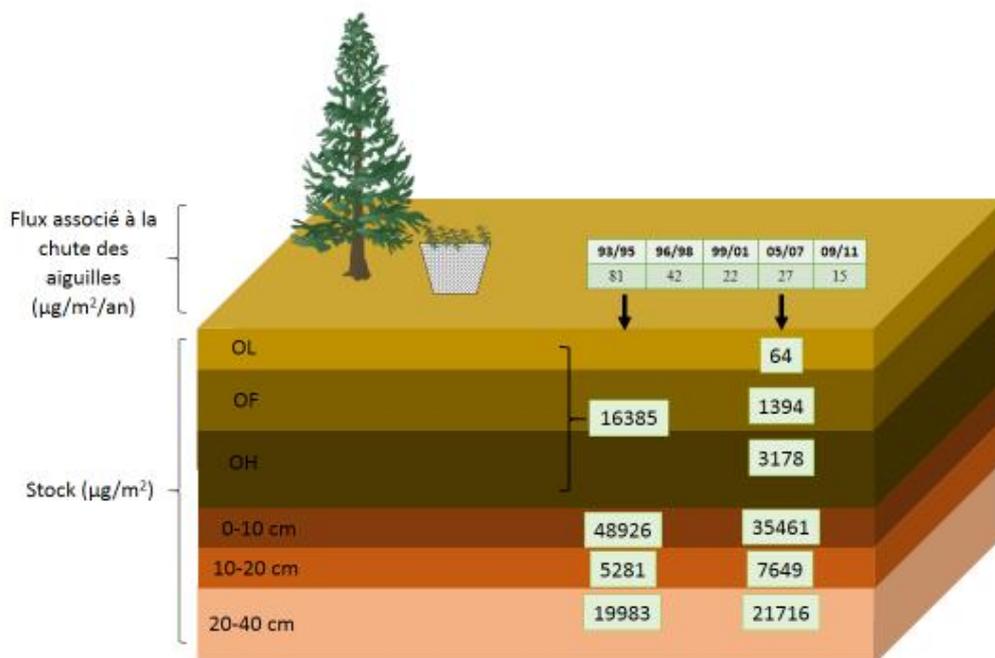
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	401	124	84
	C2	473	40	21
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	7008	6716	5342
	C2	7161	1512	989

- Profils des HAP



Flux et stocks



EPC63

Forêt sectionale de Manson

Commune de Saint Genès Champanelle (Puy de Dôme)

Latitude : 45°45'20" N

Longitude : 2°57'58" E

Altitude : 950 m

Climat : montagnard

Rattachement phytosociologique : *Luzulo sp, pl, – Fagion sylvaticae*

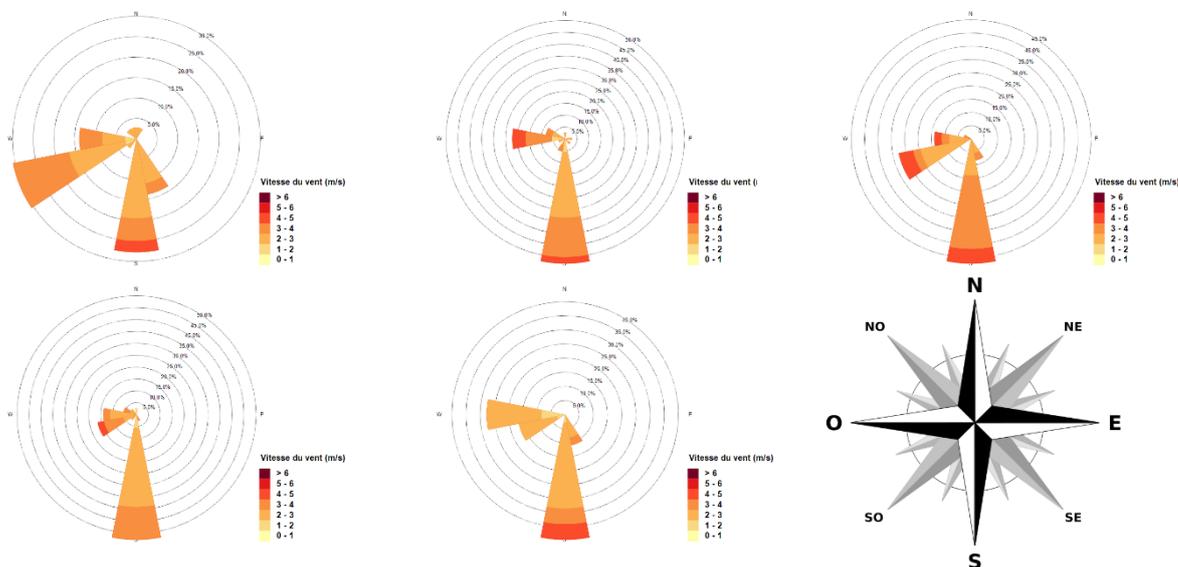
Essence(s) secondaire(s) : aucun



- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	898	833	629	752	547
Température moyenne (°C)	10	9	11	11	12

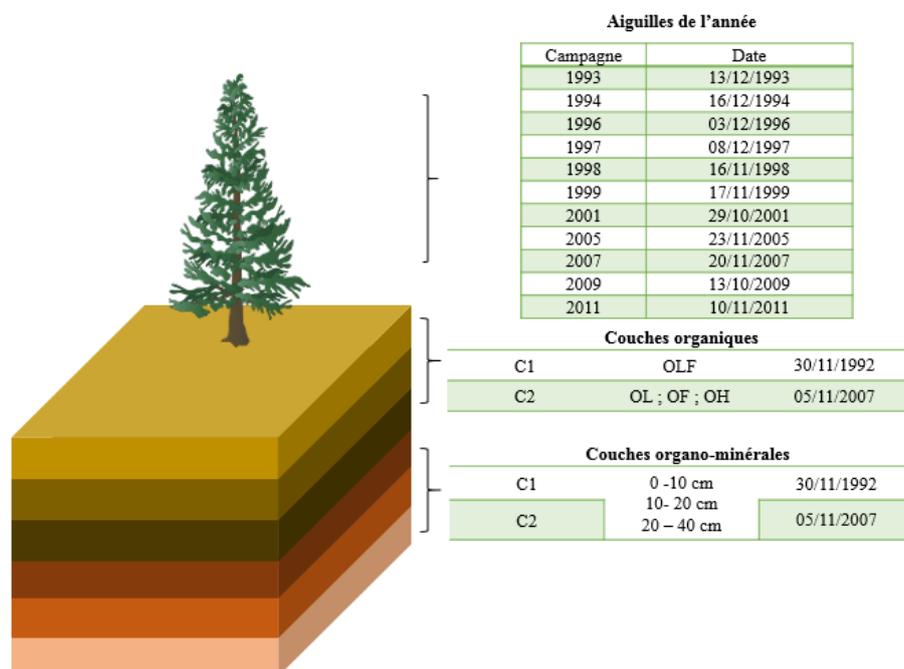
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
S	Saint Genes Champanelle (3)	3 044
	Aydat (9)	1 982
	Nébouzat (6)	748
SO	Rochefort Montagne (15)	899
	Bourboule (23)	2 031
	Mont Doré (22)	1 427

- Dates d'échantillonnage



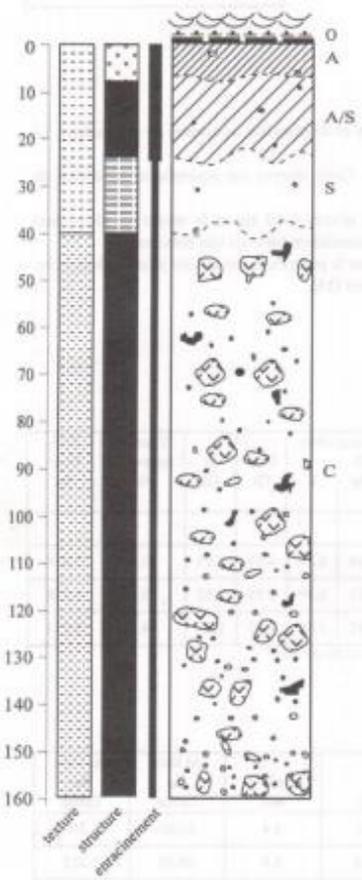
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : brunisol méso-saturé
- ❖ Une texture limono-sableuse
- ❖ Une charge en éléments grossiers faible en surface et augmentant en profondeur
- ❖ L'activité biologique est moyenne
- ❖ Géologie : basalte dur avec recouvrements de scories trachytiques

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	137,7	9,3	15	4,4	6,97	42,0	0,24
10 - 20	80,0	6,2	13	5,0	2,95	68,5	0,45
20 - 40	56,8	4,6	12	5,7	2,91	94,2	0,45

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A	3 - 10	30,5	34,5	13,5	8,4	13,1	4,4
A/S	10 - 25	20,9	35,6	13,8	9,3	20,4	4,5
S	30 - 40	5,4	21,1	16,5	16,8	40,2	6,2

- Profil de sol

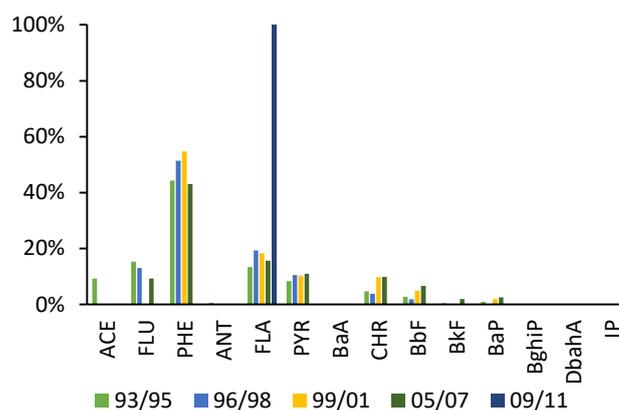


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	75	42	27	34	2

- Profils des HAP

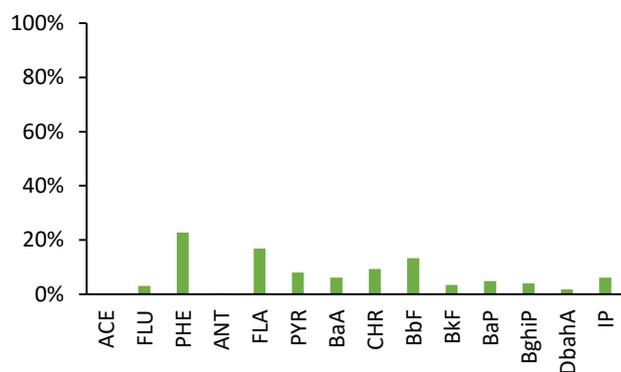


Horizons organiques

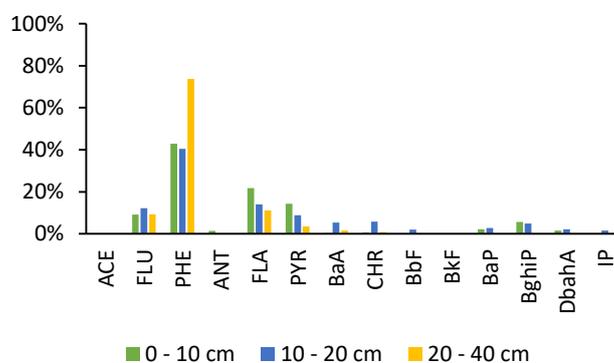
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	349	-
	C2	132	263

- Profils des HAP

C1



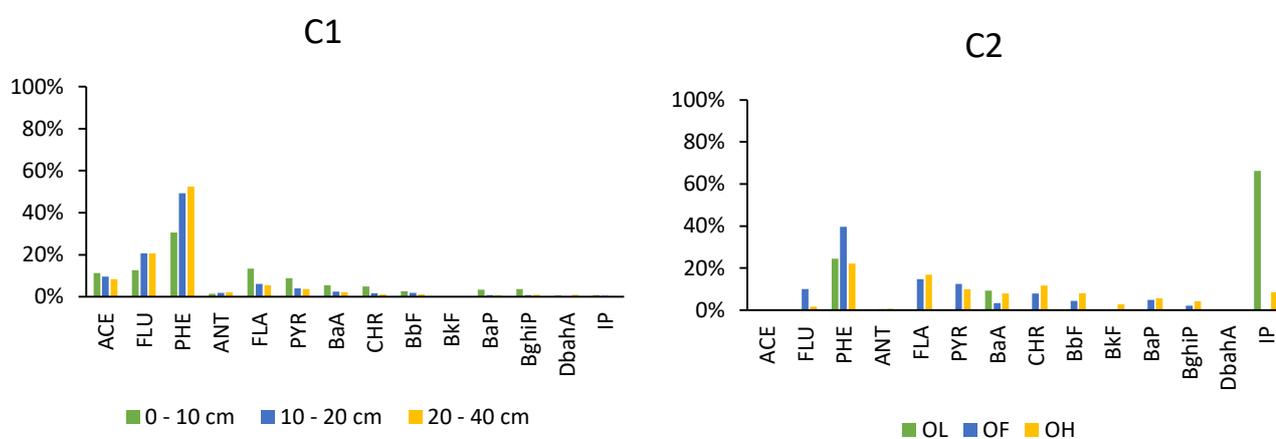
C2



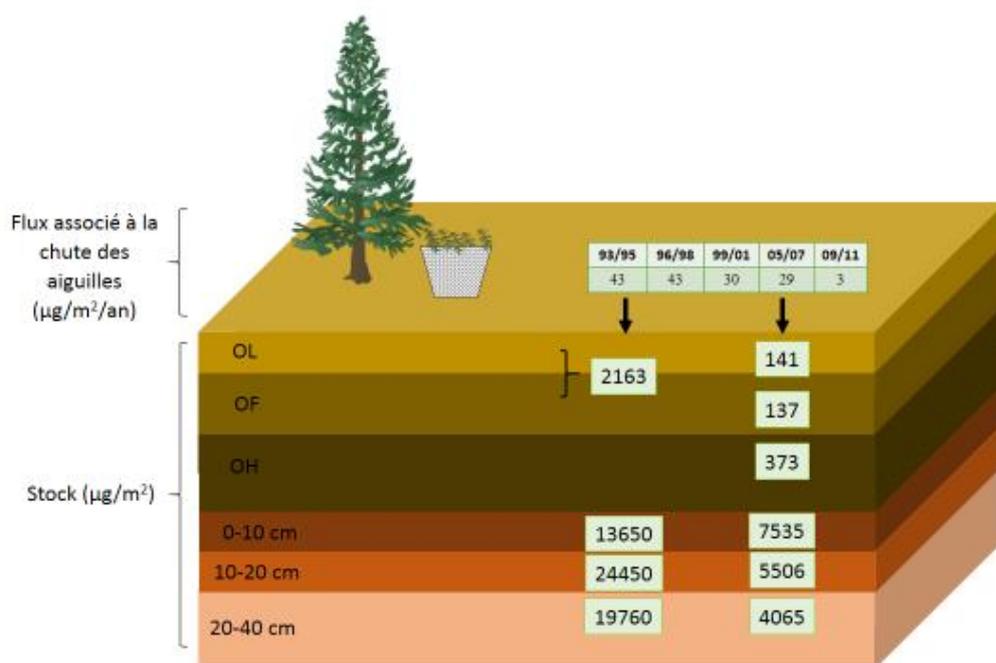
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	569	543	268
	C2	314	122	55
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	3590	6716	4607
	C2	1688	1133	624

- Profils des HAP



Flux et stocks



HET30

Forêt domaniale de l'Aigoual
Commune de Valleraugue (Gard)
Latitude : 44°06'55" N
Longitude : 3°32'36" E



Altitude : 1400 m

Climat : montagnard

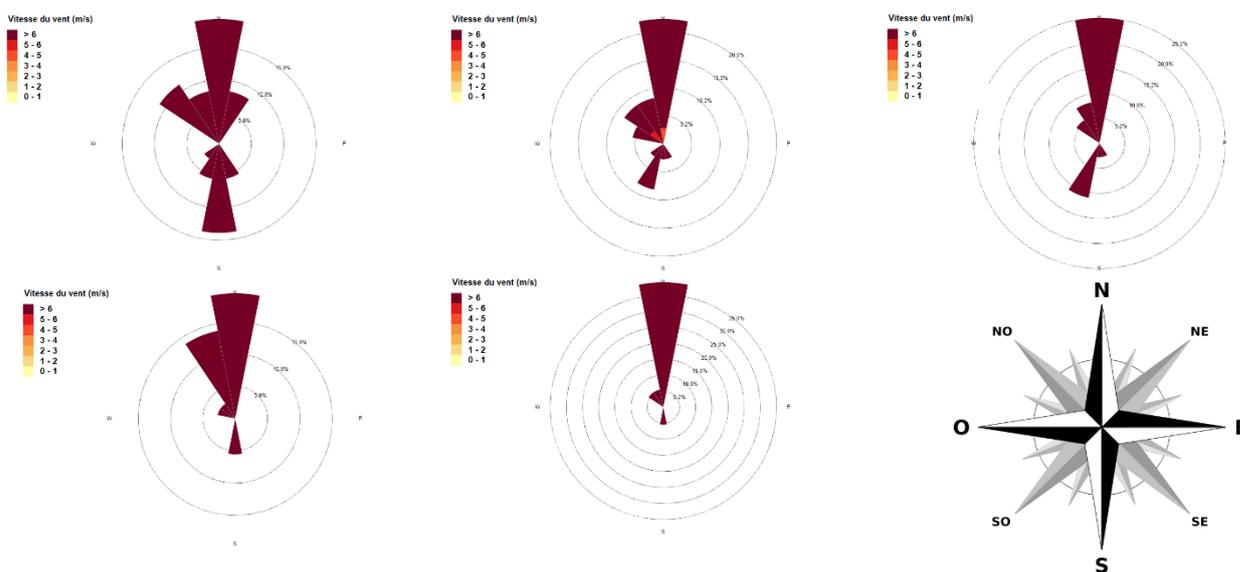
Rattachement phytosociologique : *Luzulo sp, pl, - Fagion sylvaticae*

Essence(s) secondaire(s) : aucun

- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	460	348	731	453	447
Température moyenne (°C)	9	11	11	11	12

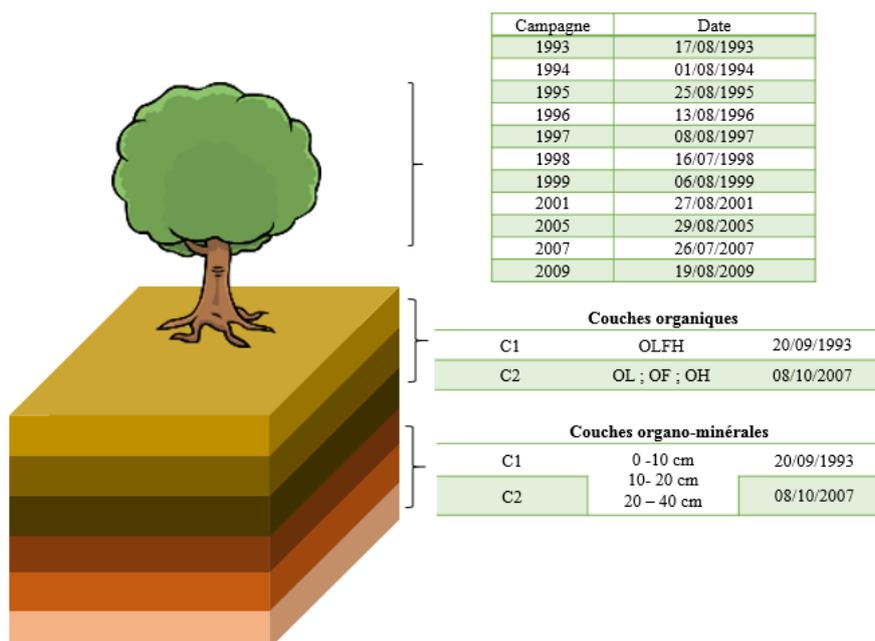
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
S	Espérou (1)	260
	Levigan (14)	4 011
N	Mende (45)	12 153

- Dates d'échantillonnage



*L'échantillon foliaire 2011 est présente mais les données de dates d'échantillonnage ne sont pas disponibles

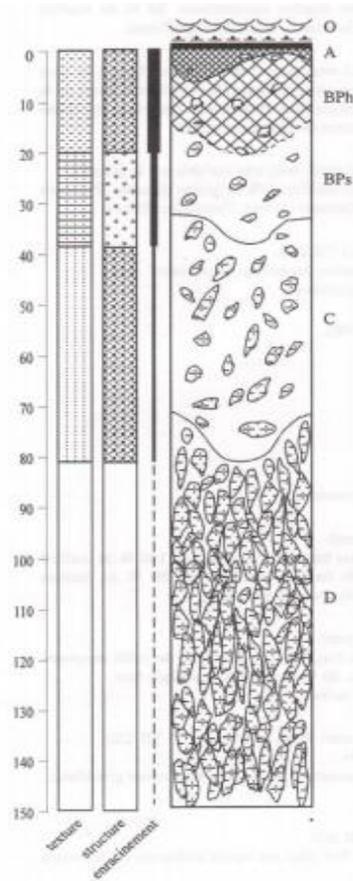
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : podzosol ocrique
- ❖ Une texture sableuse de micaschistes relativement caillouteuse et colluvionnée
- ❖ L'activité biologique est faible et la minéralisation de l'azote est réduite
- ❖ Géologie : quartzites et micaschistes

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	98,7	4,4	22	4,4	9,05	17,9	0,4
10 - 20	60,7	2,9	21	4,5	6,45	15,3	0,44
20 - 40	51,3	2,4	21	4,7	3,8	9,5	0,47

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A+BPh	0 - 15	24,8	16,7	10,1	9,4	39,0	4,5
BPs	15 - 30	20,3	18,7	11,8	10,1	39,1	5,0
II S	35 - 45	10,1	15,2	10,9	10,3	53,5	5,2

• Profil de sol



Horizons biogéniques

- CLn + CLv : présence d'une couche de feuilles accolées
- OFr
- OH

Horizons organo-minéraux

- absence de structure construite par les vers de terre
horizon peu actif : juxtaposition (A), diffusion, précipitation (BPh)
- absence de structure construite par les vers de terre
horizon peu actif : juxtaposition (A), diffusion, précipitation (BPh)

TEXTURES

- LS, SL
- SA
- S

STRUCTURES

- particulaire
- polyédrique subanguleuse

ROCHES OU ELEMENTS GROSSIERS

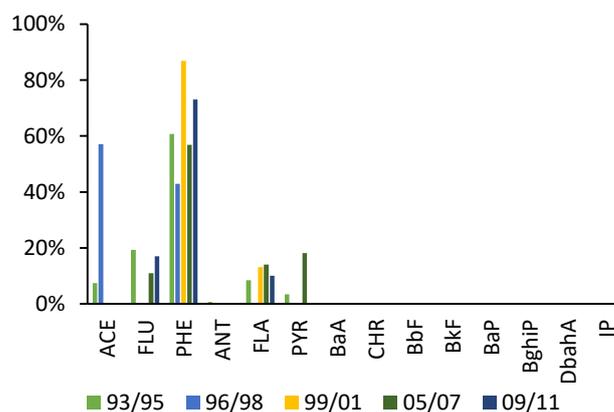
- roches métamorphiques altérées

Résultats

Feuilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	168	23	52	53	43

- Profils des HAP

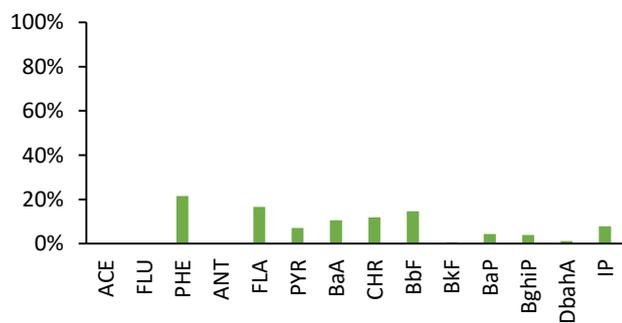


Horizons organiques

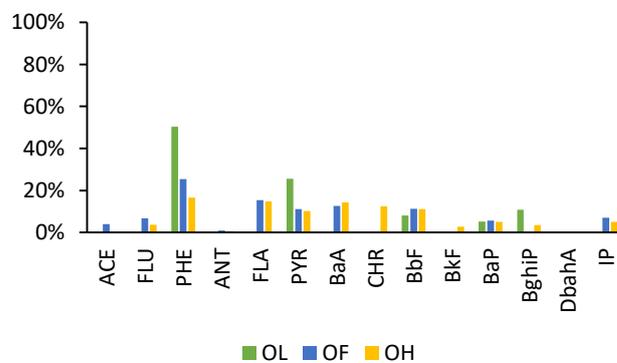
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	150	
	C2	138	404
			349

- Profils des HAP

C1



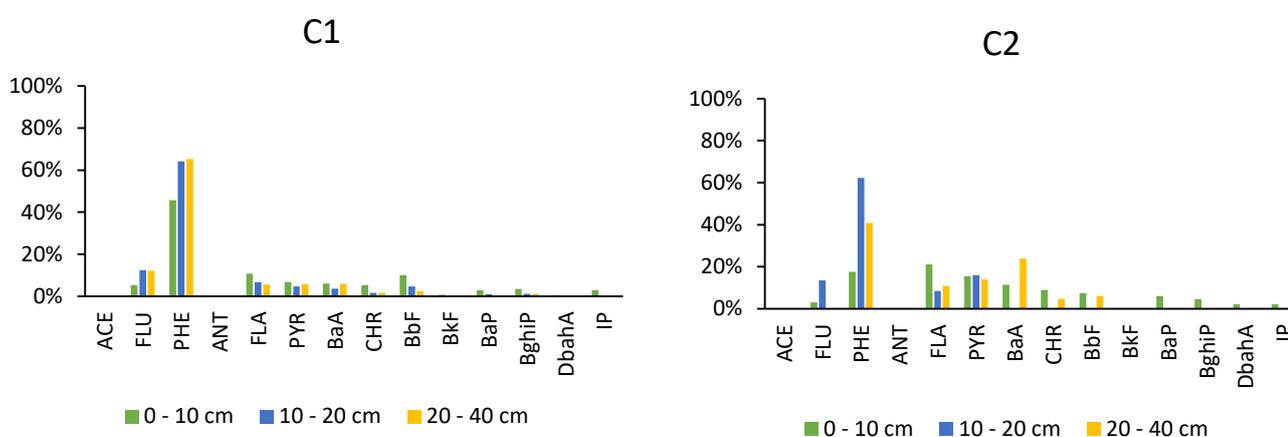
C2



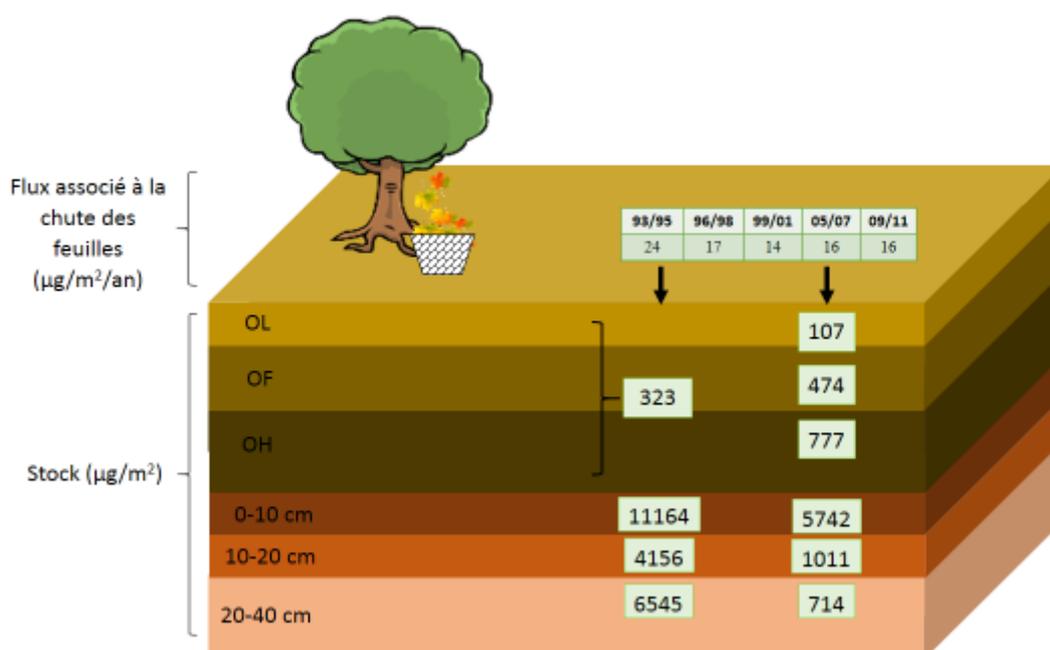
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	336	145	115
	C2	173	35	13
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	3403	2138	2124
	C2	2088	525	242

- Profils des HAP



Flux et stocks



HET64

Forêt communale d'Ance
Commune d'Ance (Pyrénées Atlantiques)
Latitude : 43°09'01" N
Longitude : 0°39'29" W



Altitude : 400 m

Climat : océanique

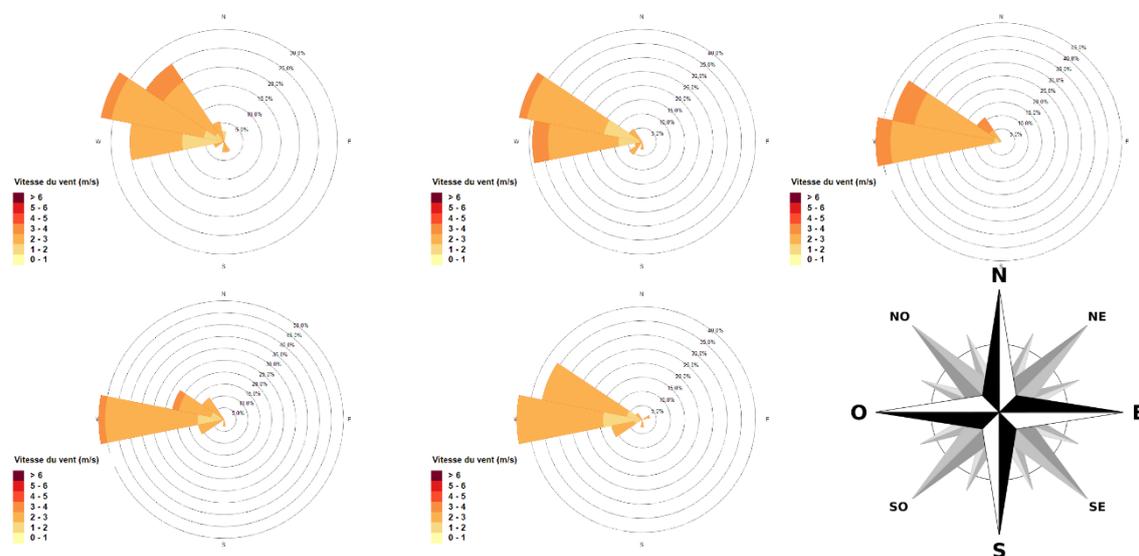
Rattachement phytosociologique : *Fagion sylvaticae*

Essence(s) secondaire(s) : chêne sessile ou pédonculé et frêne commun

- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	313	462	581	611	526
Température moyenne (°C)	17	16	17	17	17

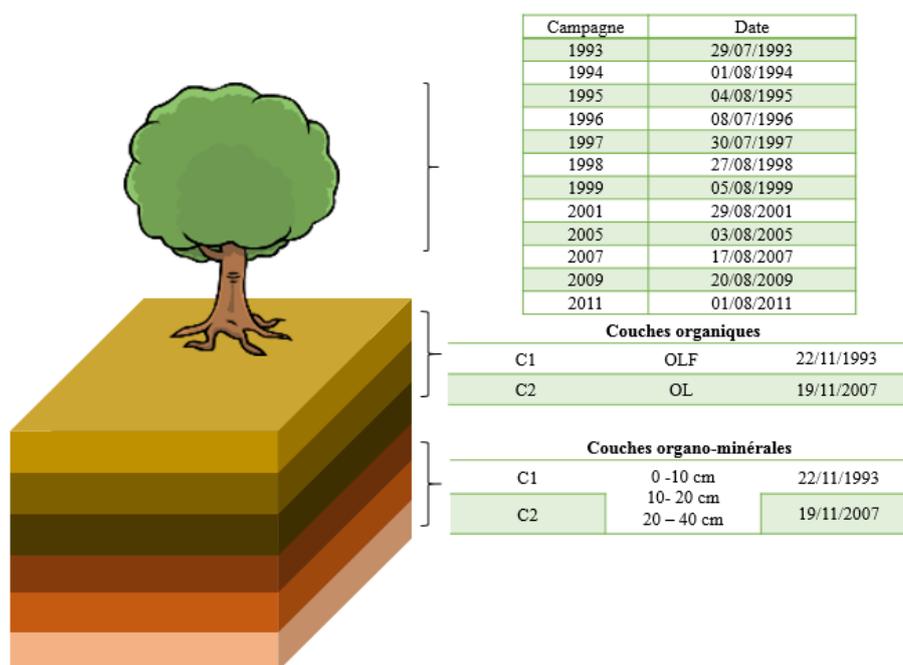
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
	Ance (1)	241
NO	Mauléon-Licharre (19)	3228
	Saint Palais (35)	1875
O	Saint-Jean-Pied-de-Port (45)	1 521

- Dates d'échantillonnage



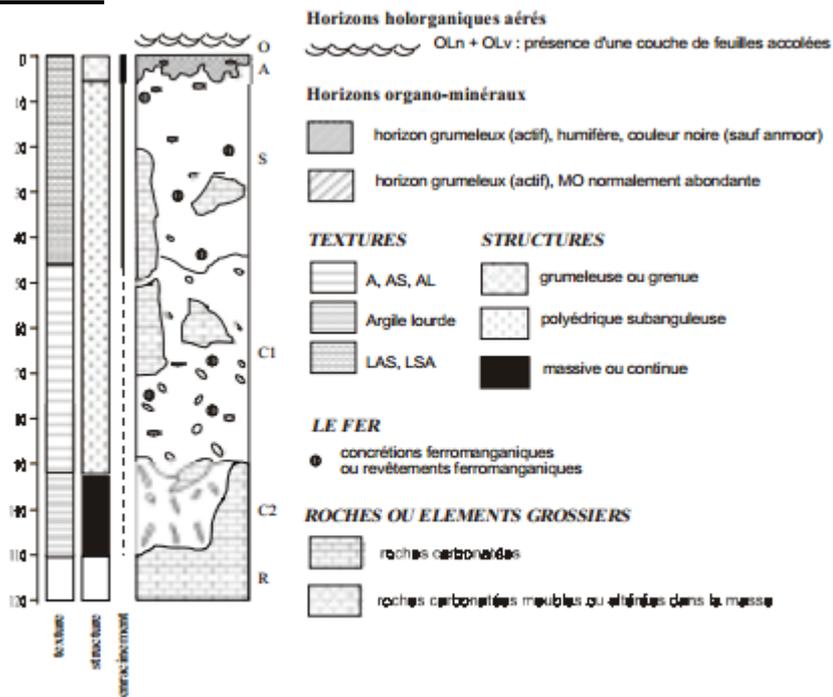
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : brunisol méso-saturé
- ❖ Une texture limono-argilo-sableuse, peu à moyennement caillouteuse et non carbonatée
- ❖ Charge en éléments grossiers à moyenne profondeur
- ❖ L'activité biologique est moyenne et la minéralisation de l'azote est très bonne
- ❖ Géologie : flysch du coniacien (crétacé supérieur)

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	29,4	2,2	13	4,9	7,37	76,8	1,1
10 - 20	14,2	1,3	11	4,8	6,10	62,3	1,23
20 - 40	9,8	1,1	9	4,8	6,36	63,1	1,21

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A	0 - 10	41,3	41,4	11,0	3,4	2,9	4,9
S	15 - 30	40,9	39,1	9,7	2,9	7,4	4,8
C	40 - 60	48,4	25,0	8,2	2,2	16,0	5,0

• ***Profil de sol***

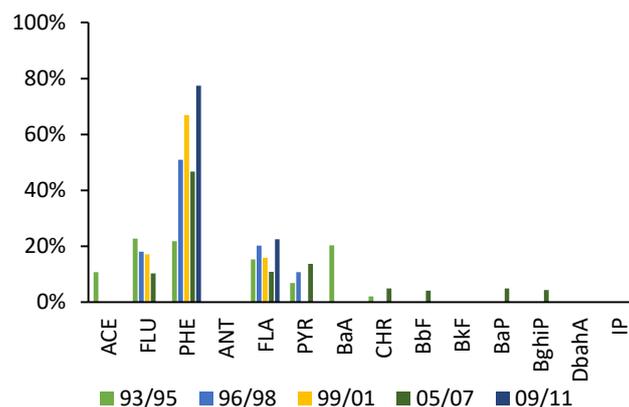


Résultats

Feuilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	79	63	51	74	17

- Profils des HAP

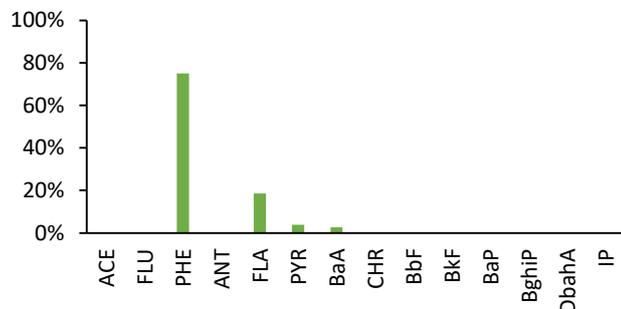


Horizons organiques

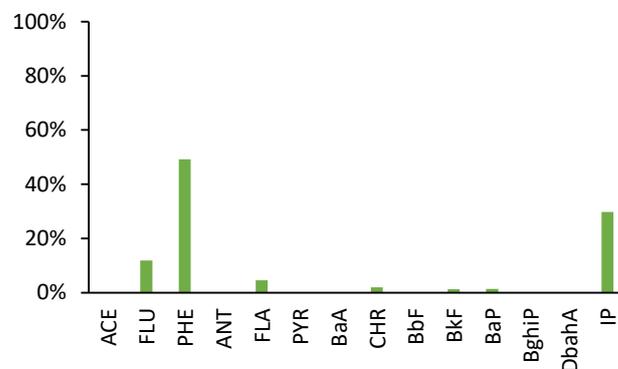
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps) - C1	94	-	-
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps) - C2	73	-	-

- Profils des HAP

C1



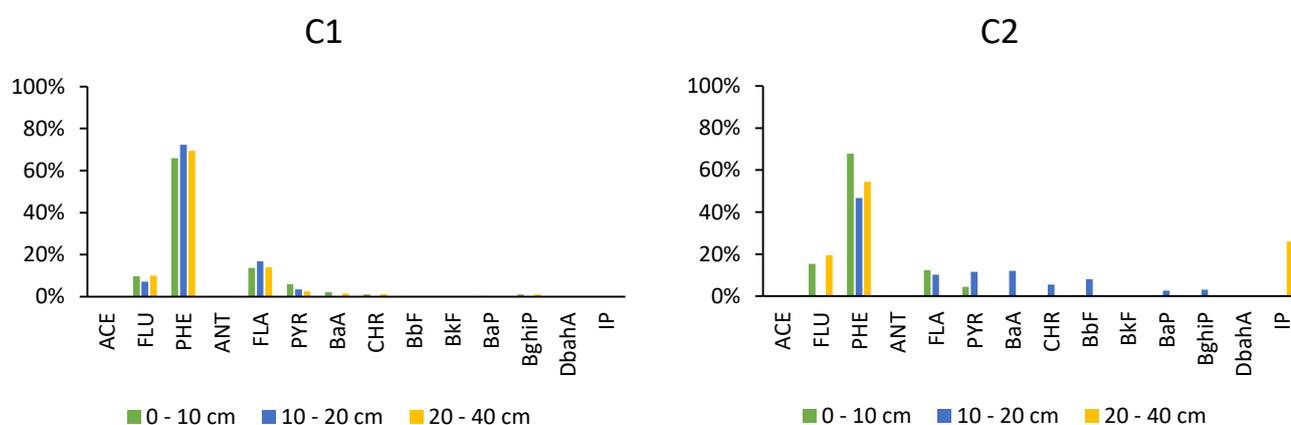
C2



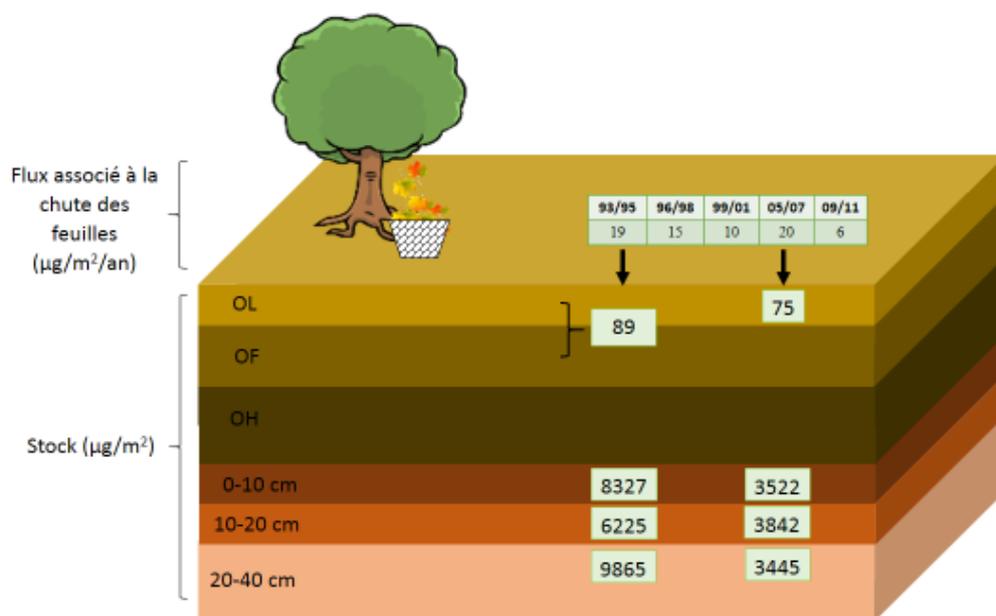
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	84	60	48
	C2	36	37	17
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	3191	4569	5806
	C2	1117	1987	1259

- Profils des HAP



Flux et stocks



PM17

Forêt domaniale des Saumonards
Commune de Saint Georges d'Oléron (Charente Maritime)
Latitude : 45°58'59" N
Longitude : 1°16'25" W



Altitude : 15 m

Climat : océanique

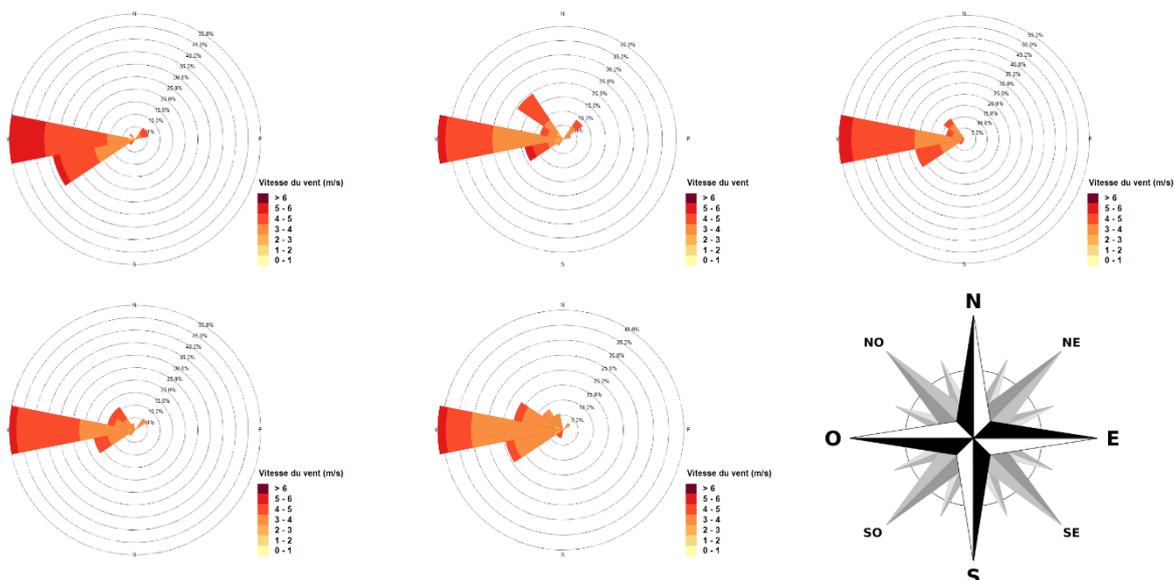
Rattachement phytosociologique : *Quercus ilicis-Pinenion maritimi*

Essence(s) secondaire(s) : aucun

- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	650	538	698	357	412
Température moyenne (°C)	15	15	15	16	17

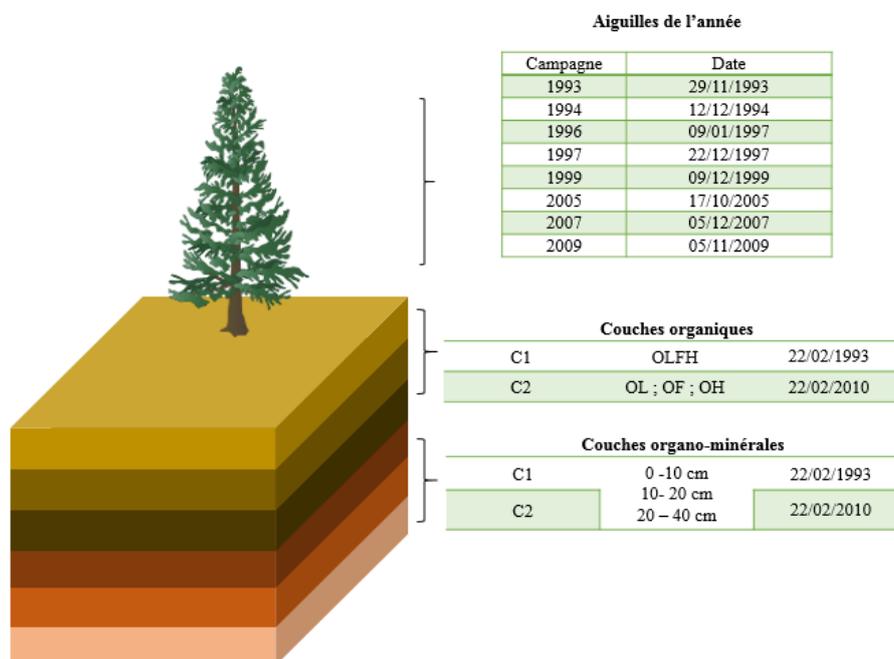
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
O	Saint Georges d'Oléron (5)	3 490

- **Dates d'échantillonnage**



*L'échantillon foliaire 2011 est présente mais les données de dates d'échantillonnage ne sont pas disponibles

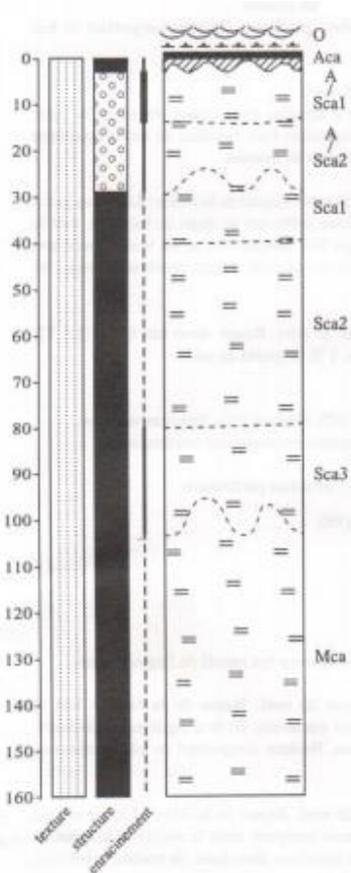
- **Description pédologique**

- ❖ Type de sol : arenosol calcaire
- ❖ Dunes calcaires très sableuses
- ❖ Le solum présente en profondeur des tâches d'hydromorphie consécutives à l'existence d'une nappe perchée dans les sables compactés
- ❖ Géologie : dunes protohistoriques de type parabolique remaniées

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	7,9	0,3	26	8,3	-	Saturé	1,34
10 - 20	3,9	0,1	30	8,7	-	Saturé	1,42
20 - 40	1,0	<0,1	12	8,8	-	Saturé	1,46

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A/Sca1	1 - 10	1,3	0,0	0,5	1,3	96,9	8,3
Sca2	50 - 70	0,1	0,0	0,0	1,6	98,3	9,1
M	120 - 140	0,0	0,0	0,0	0,8	99,2	9,2

- Profil de sol

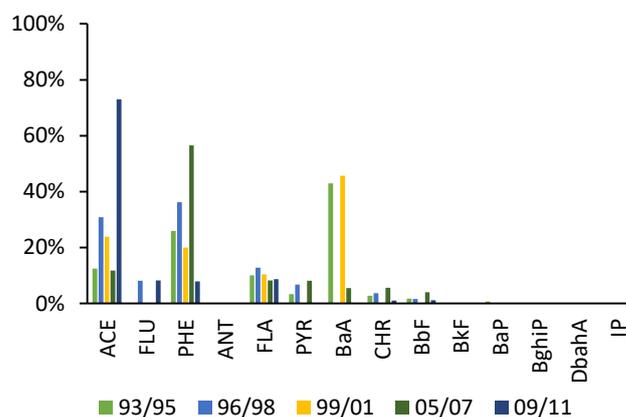


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	83	159	24	51	139

- Profils des HAP

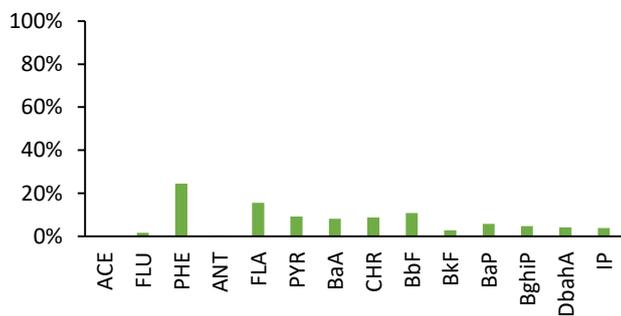


Horizons organiques

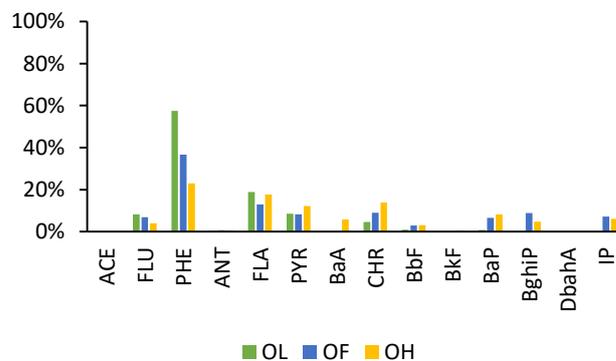
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	768	
	C2	128	294

- Profils des HAP

C1



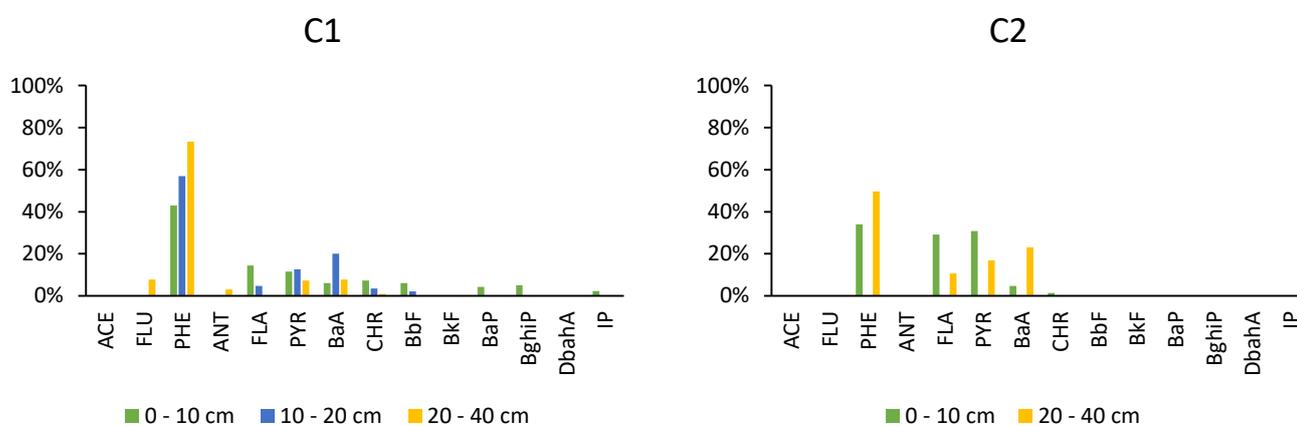
C2



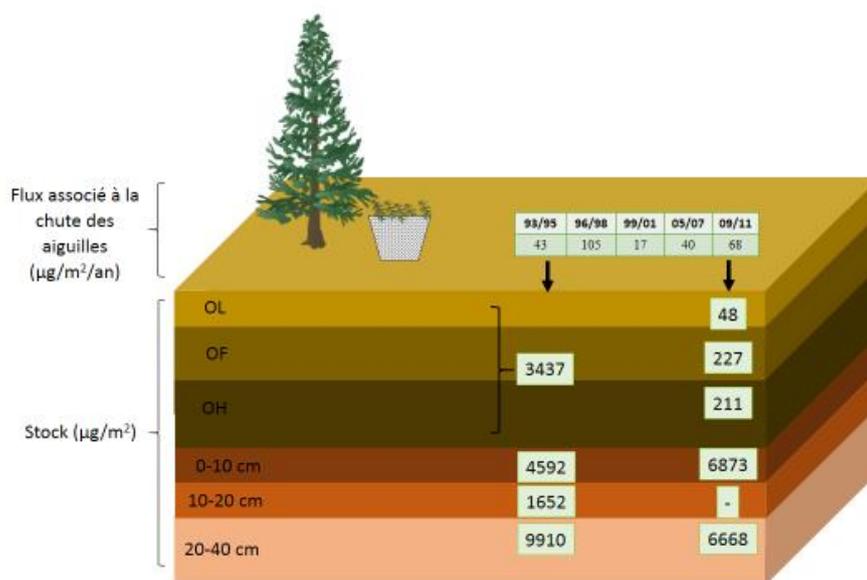
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	34	12	34
	C2	51	<LD	23
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	4215	2982	11703
	C2	3330	-	9171

- Profils des HAP



Flux et stocks



PM40a

Forêt domaniale de Vielle Saint Giron
Commune de Vielle Saint Giron (Landes)
Latitude : 43°56'37" N
Longitude : 1°20'54" W



Altitude : 27 m

Climat : océanique

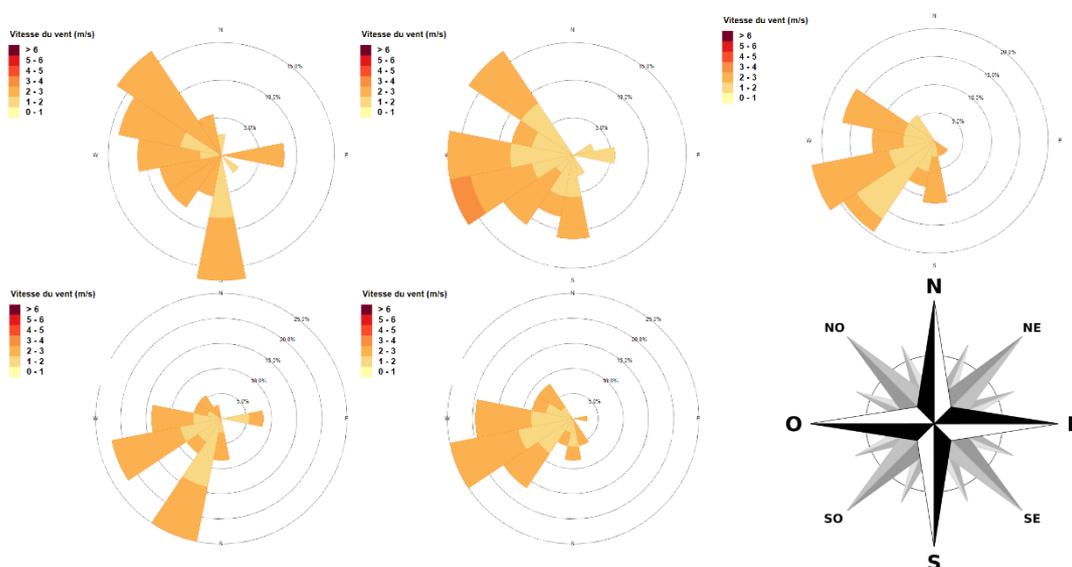
Rattachement phytosociologique : *Festuco juncifoliae-Ericetum cinerae*

Essence(s) secondaire(s) : aucun

- Données météorologiques**

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	950	965	636	509	765
Température moyenne (°C)	16	16	17	17	17

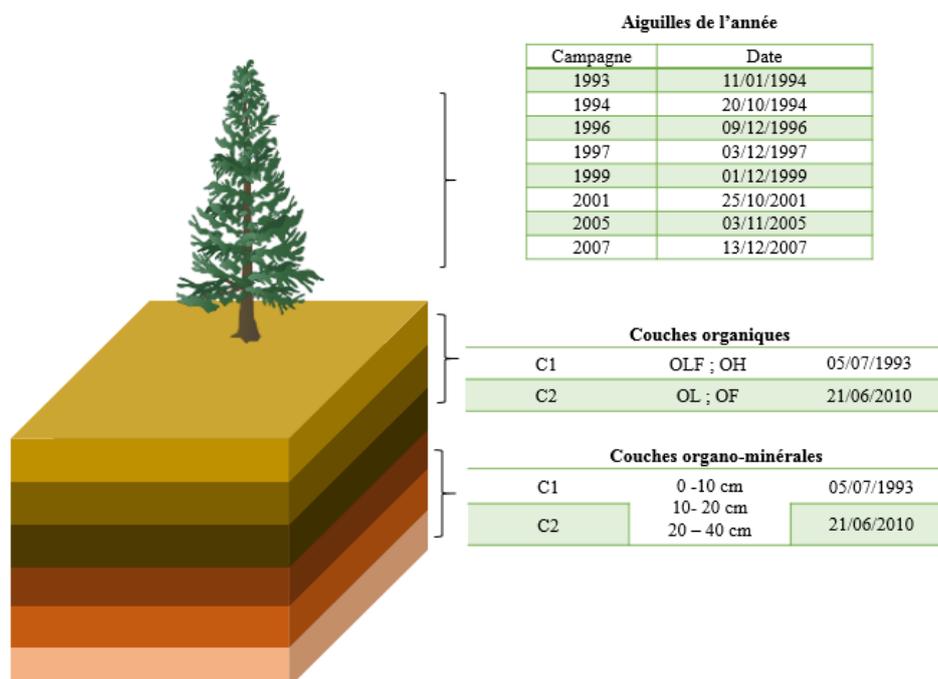
- Roses des vents dominants**



- Villes proches**

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
S	Moliets et Maa (10)	818

- Dates d'échantillonnage



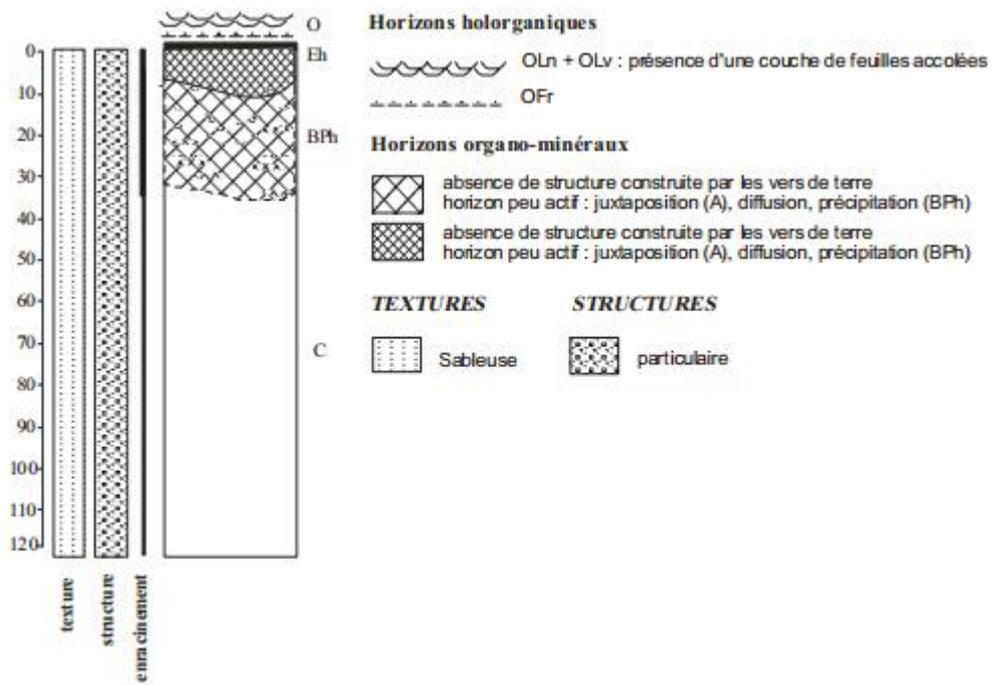
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : arenosol podzolisé
- ❖ Matériau très sableux et acide
- ❖ Evolution podzolique peu marquée
- ❖ La minéralisation de l'azote est moyenne
- ❖ Géologie : complexe dunaire (dunes historiques)

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	3,6	0,2	19	5,0	0,57	78,9	1,55
10 - 20	0,4	0,1	4	5,6	0,37	86,5	1,6
20 - 40	0,5	0,1	5	6,3	0,47	93,6	1,61

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
Eh	0 - 8	0,8	0,3	1,0	1,1	96,8	4,7
BPh	15 - 30	0,7	0,6	0,2	1,0	97,5	6,2
C	40 - 60	0,8	0,0	0,8	1,4	97,0	7,5

• Profils de sol

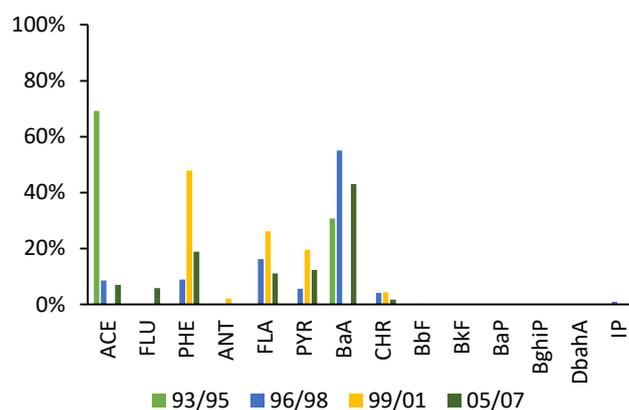


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	38	969	28	96	-

- Profils des HAP

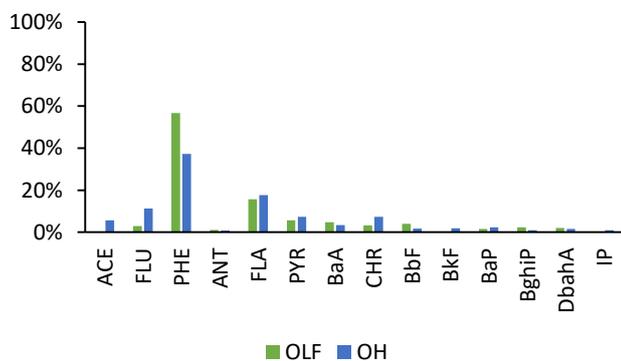


Horizons organiques

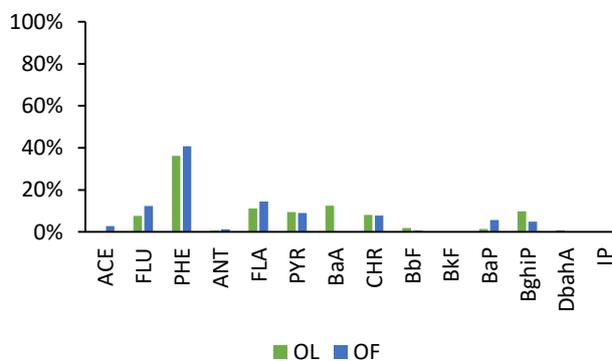
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	375	409
	C2	189	194

- Profils des HAP

C1



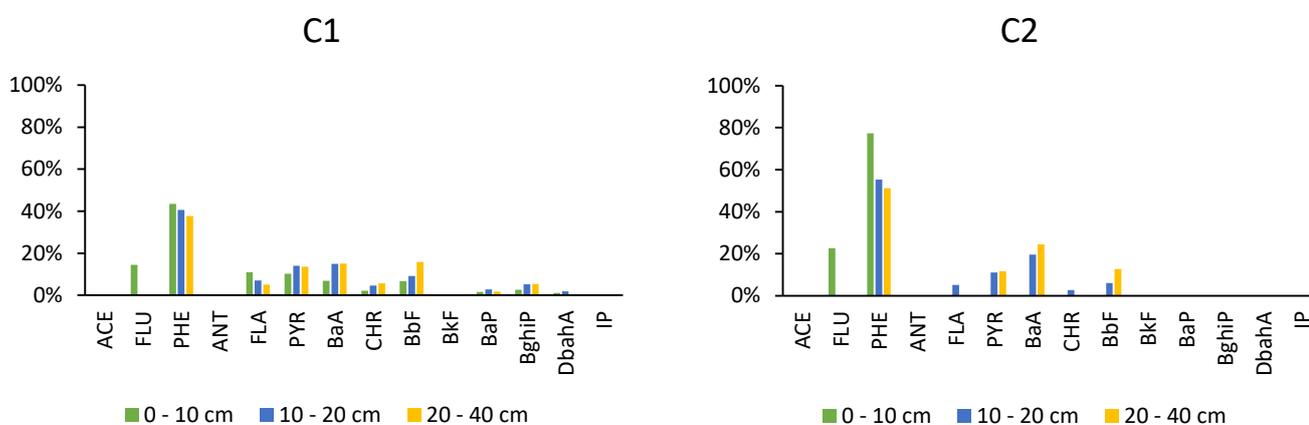
C2



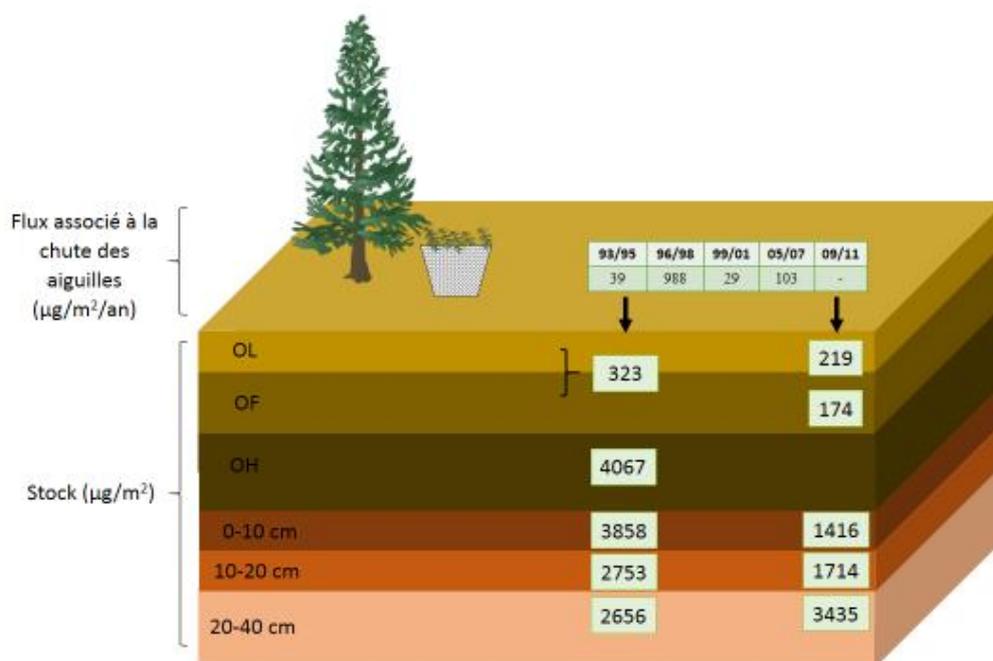
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	25	17	8
	C2	9	11	11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	4670	10755	7497
	C2	1259	5329	8399

- Profils des HAP



Flux et stocks



PM72

Forêt domaniale de Bercé
Commune de Lavernat (Sarthe)
Latitude : 47°44'53" N
Longitude : 0°20'04" E



Altitude : 153 m

Climat : semi-océanique

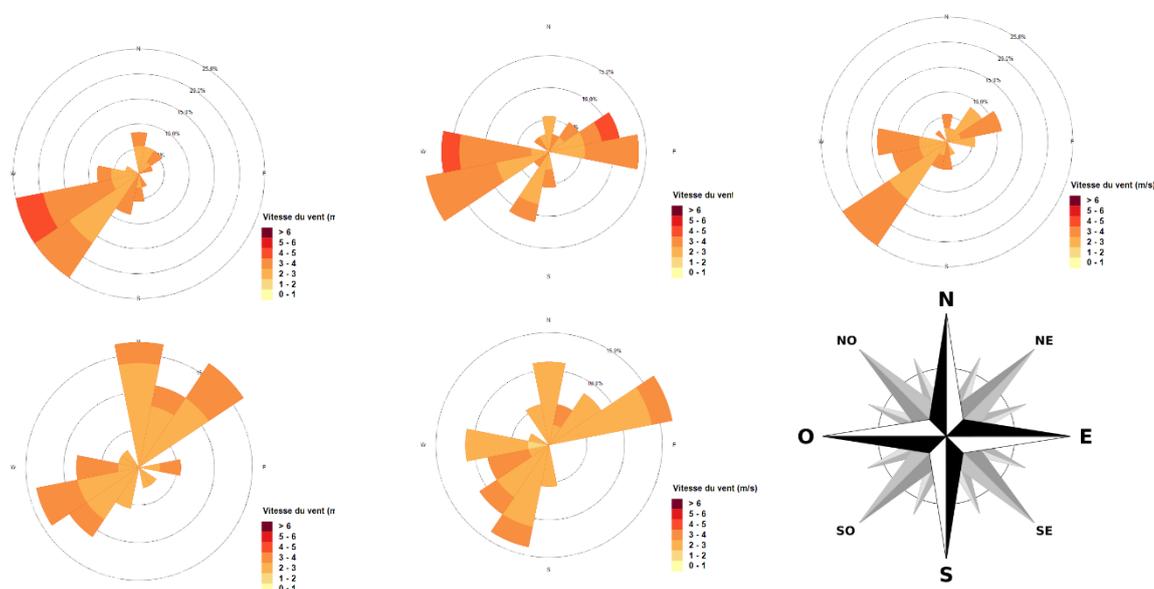
Rattachement phytosociologique : *Quercenion robori-petraeae*

Essence(s) secondaire(s) : aucun

- Données météorologiques**

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	591	548	746	453	328
Température moyenne (°C)	14	12	12	15	16

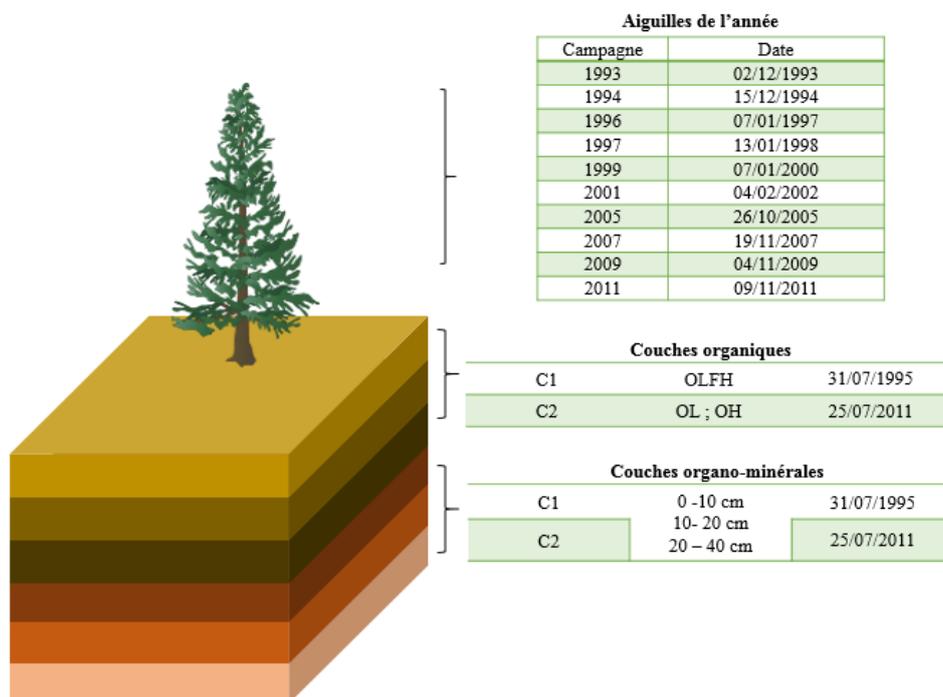
- Roses des vents dominants**



- Villes proches**

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
SO	Mayet (7)	1 519
	Pontvallain (13)	1 558
	La Flèche (34)	15 258
NE	Pruillé-l'Éguillé (7)	703
NO	Le Grand-Lucé (11)	2 040
N	Parigné L'Évêque (14)	4 678
	Champagné (24)	3 576

- Dates d'échantillonnage



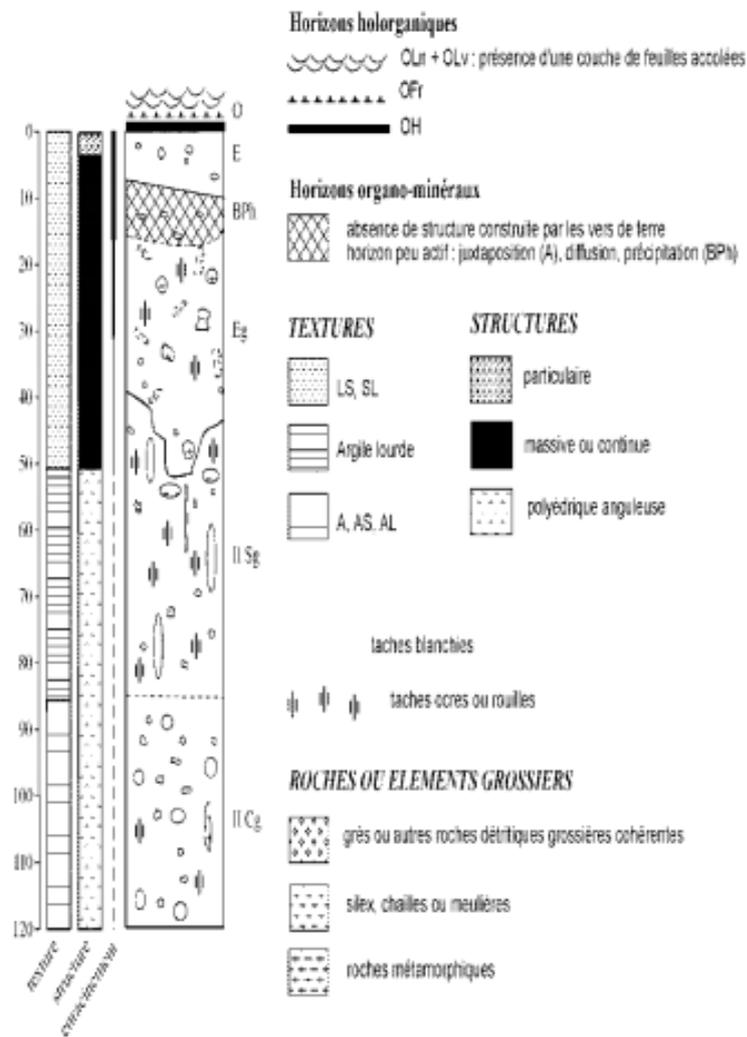
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : podzosol meuble
- ❖ Formations détritiques anciennes constituées d'un sable limoneux peu caillouteux, peu épais et surmontant une argile à silex
- ❖ Evolution podzolique limitée
- ❖ Une activité biologique faible et la minéralisation de l'azote est très lente
- ❖ Géologie : conglomérat polygénique de l'éocène inférieur (tertiaire)

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	50,6	1,8	28	4,2	3,93	36,6	1,02
10 - 20	25,7	0,8	31	4,2	2,68	16,8	1,29
20 - 40	13,6	0,5	28	4,6	2,14	9,3	1,26

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
BPh	13	3,7	4,1	7,2	21,0	64,0	4,1
Eg	25	12,4	6,6	9,3	19,9	51,8	4,6
II Sg	70	26,1	5,5	10,1	17,2	41,1	4,4

• Profil de sol

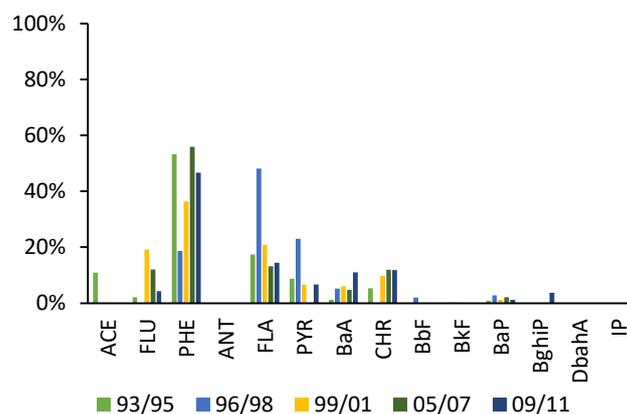


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	110	32	17	23	32

- Profils des HAP

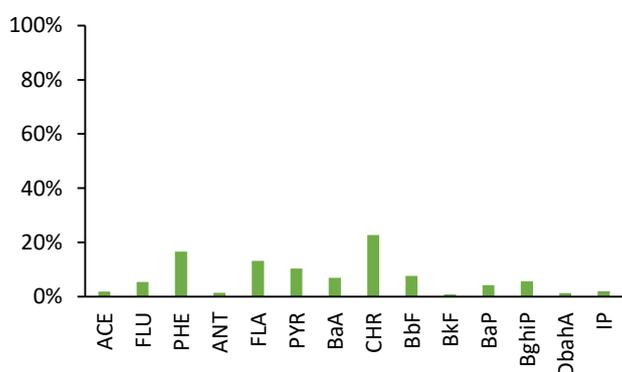


Horizons organiques

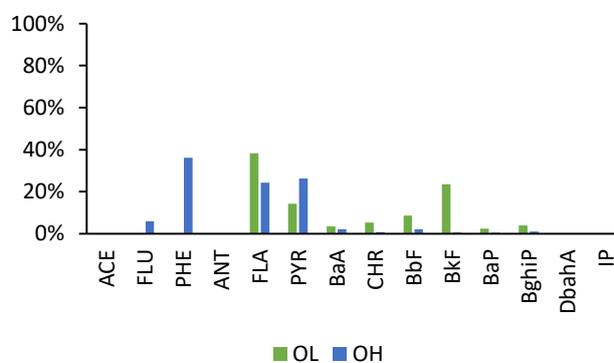
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	603	
	C2	90	154

- Profils des HAP

C1



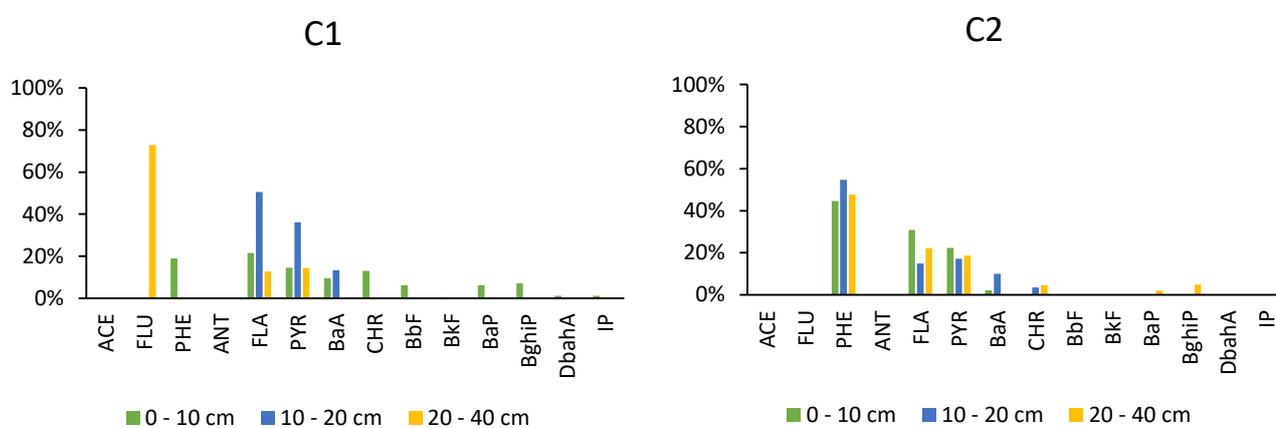
C2



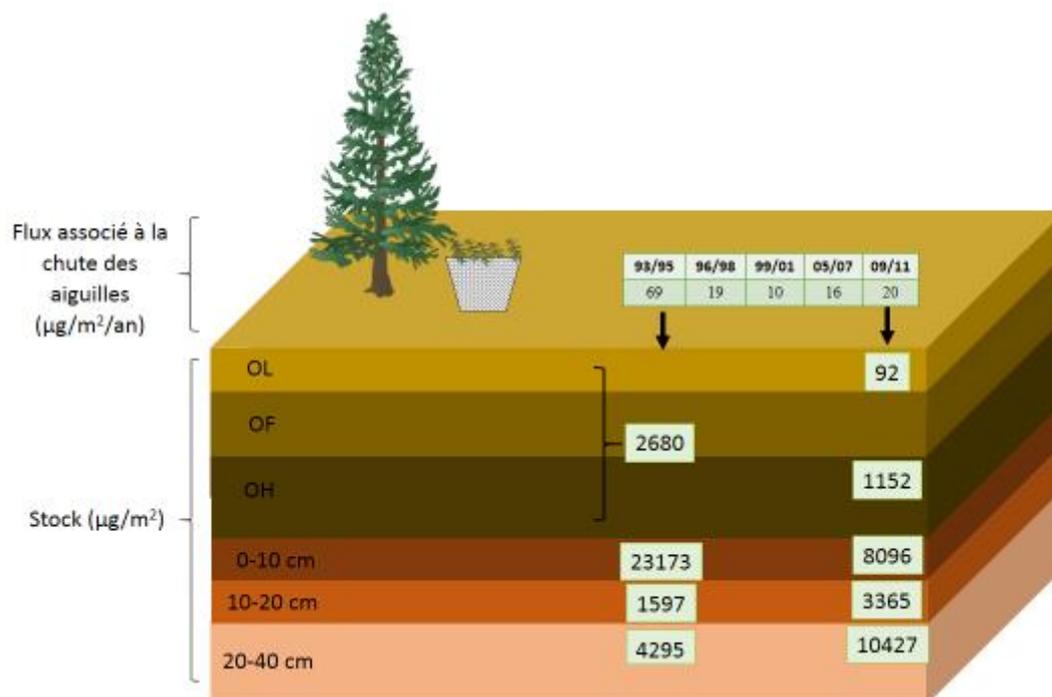
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	227	13	21
	C2	79	27	51
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	4589	536	1467
	C2	2255	1059	5659

- Profils des HAP

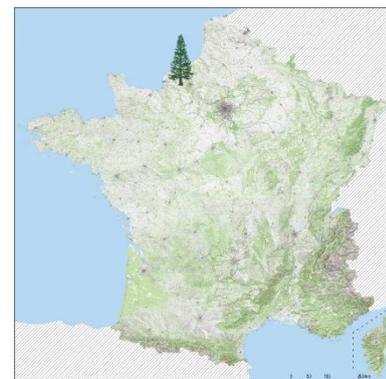


Flux et stocks



PS76

Forêt domaniale de Brotonne
Commune de la Mailleraye sur Seine (Seine Maritime)
Latitude : 49°27'14" N
Longitude : 0°44'53" E



Altitude : 70 m

Climat : océanique

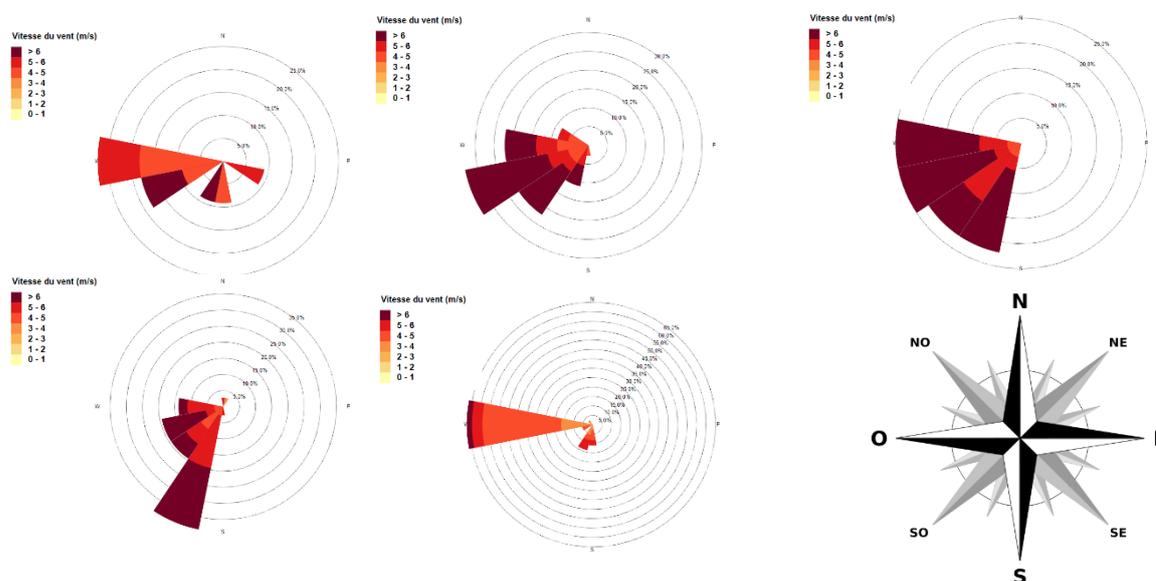
Rattachement phytosociologique : *Quercenion robori-petraeae*

Essence(s) secondaire(s) : aucun

- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	834	523	577	452	524
Température moyenne (°C)	12	13	14	14	14

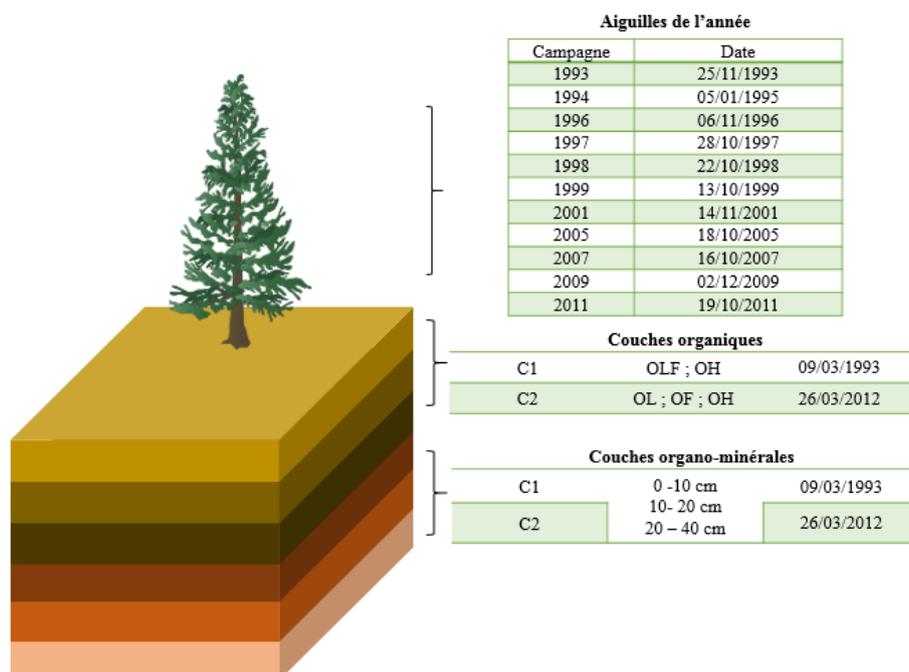
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
SO	Pont Audemer (19)	8 718
	Beuzeville (30)	3 568
	Lisieux (50)	22 700
	Le Havre (40)	179 751
O	Nd de Gravenchon (12)	8 254
	Honfleur (34)	8 163
	Lillebonne (15)	9 495

- Dates d'échantillonnage



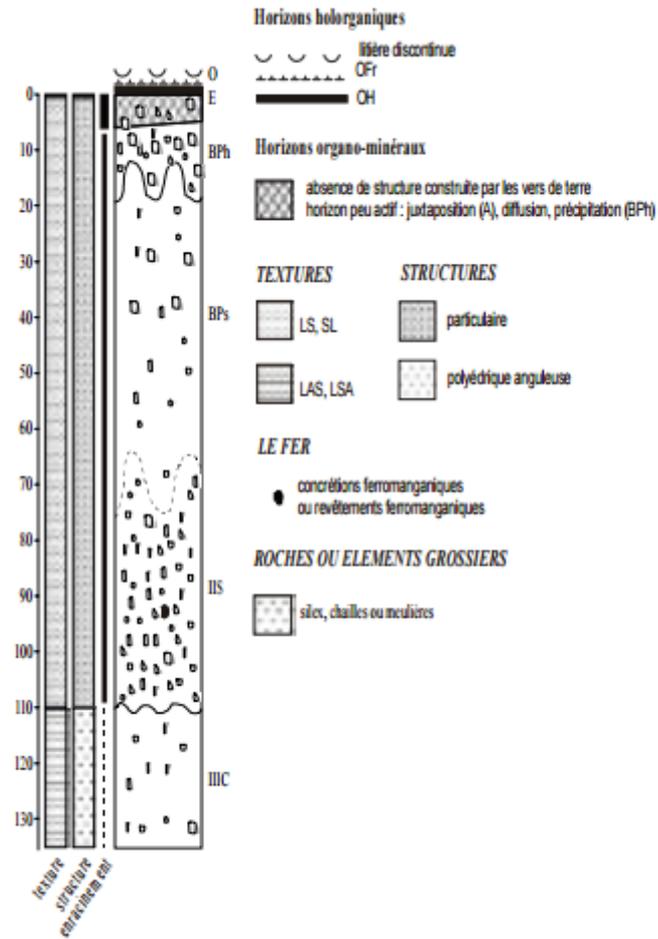
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : podzsol meuble
- ❖ Une texture limono-sableuse et relativement caillouteux en surface, passe en profondeur à une formation très caillouteuse puis à une argile plus ou moins sableuse à silex
- ❖ Evolution podzolique nette
- ❖ La minéralisation de l'azote est mauvaise
- ❖ Géologie : formations résiduelles à silex

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	20,2	0,7	30	3,9	2,92	9,6	1,03
10 - 20	11,3	0,4	32	4,2	2,24	4,5	0,97
20 - 40	7,6	0,3	29	4,4	1,15	8,7	0,93

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
Eh	0 - 4	6,3	8,6	15,1	26,7	43,3	4,1
BPh	6 - 15	6,9	8,8	14,9	25,7	43,7	3,9
BPs	20 - 70	7,0	8,0	14,6	26,6	43,8	4,6

• Profil de sol

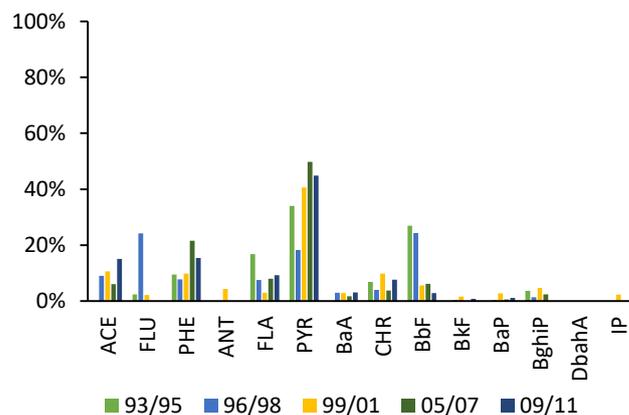


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	85	159	78	77	55

- Profils des HAP

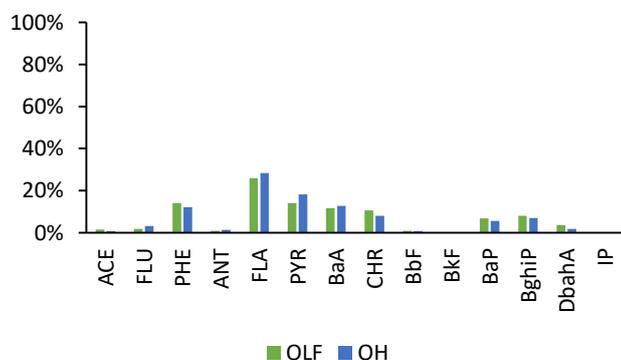


Horizons organiques

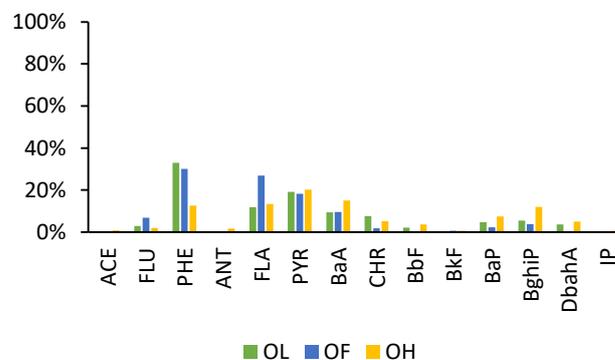
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	1561	1924
	C2	186	128

- Profils des HAP

C1



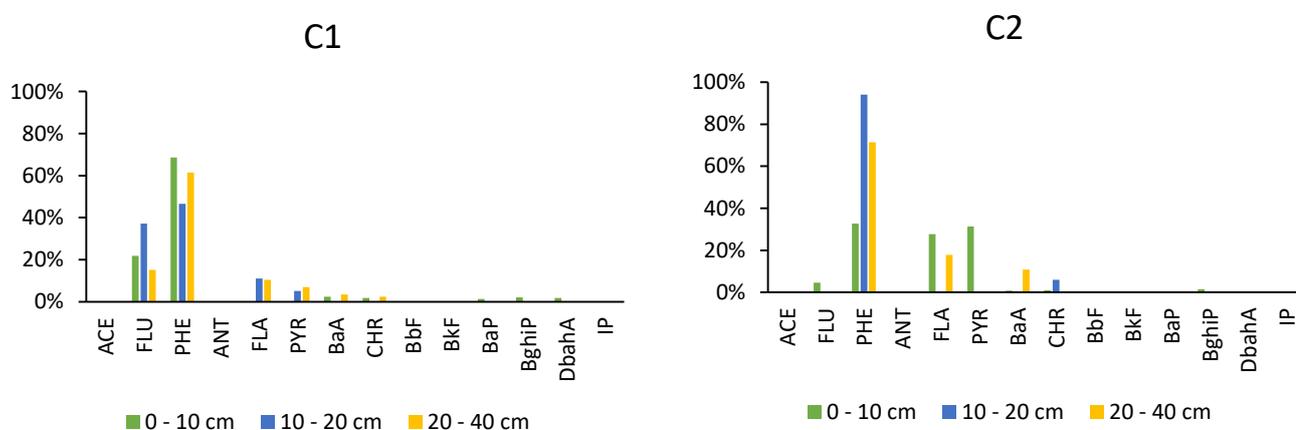
C2



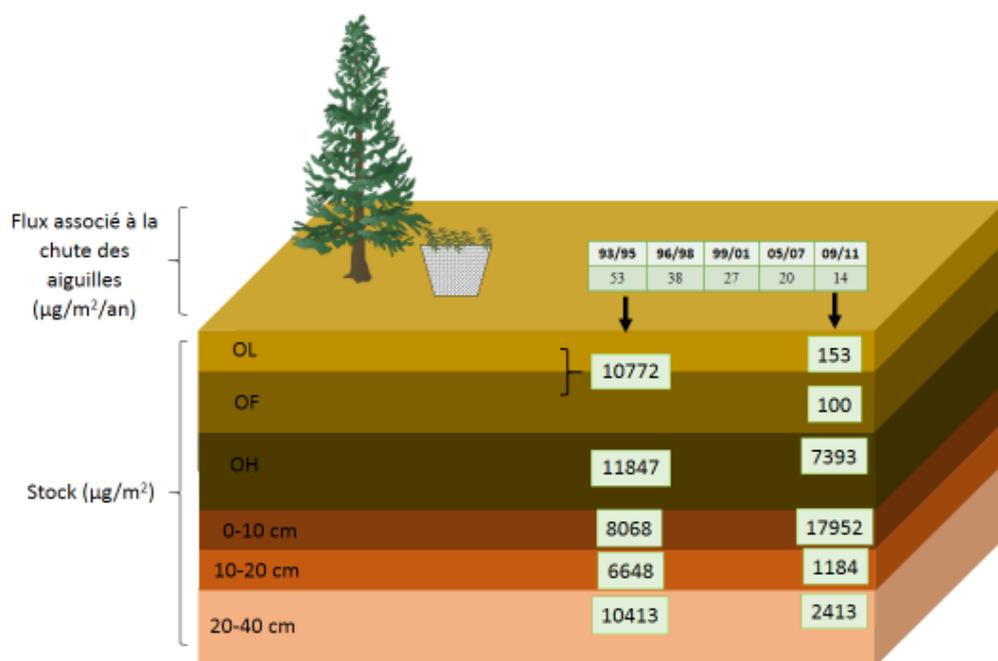
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	109	102	76
	C2	242	18	18
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	6987	10153	11001
	C2	4900	1614	2587

- Profils des HAP



Flux et stocks



SP05

Forêt domaniale de Boscodon
 Commune de Crots (Hautes Alpes)
 Latitude : 44°29'25" N
 Longitude : 6°27'33" E



Altitude : 1360 m

Climat : montagnard

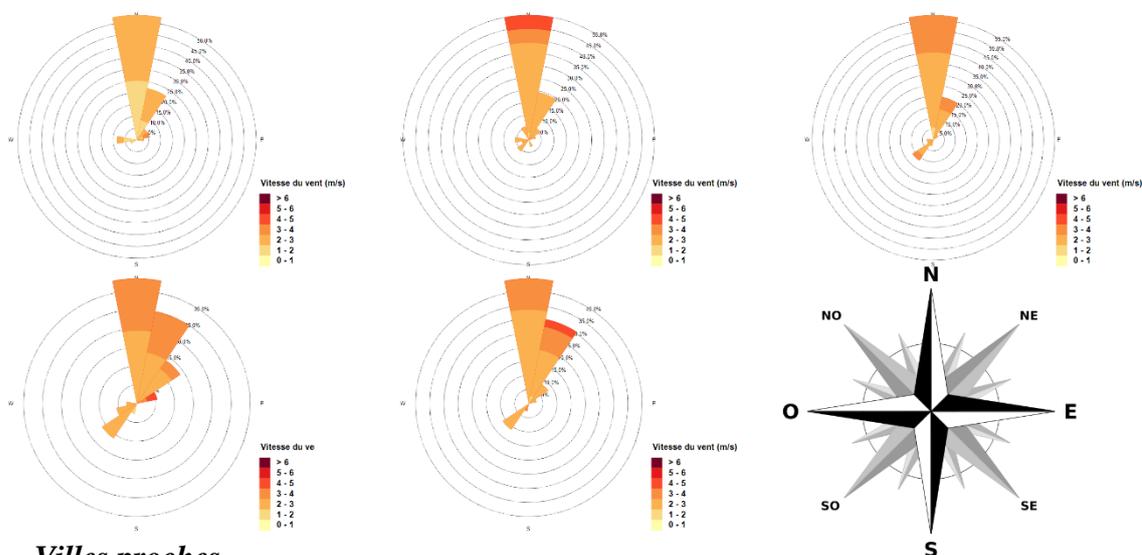
Rattachement phytosociologique : *Geranio nodosi-Fagenion sylvaticae*

Essence(s) secondaire(s) : épicéa commun

- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	1133	705	567	465	463
Température moyenne (°C)	10	12	12	12	14

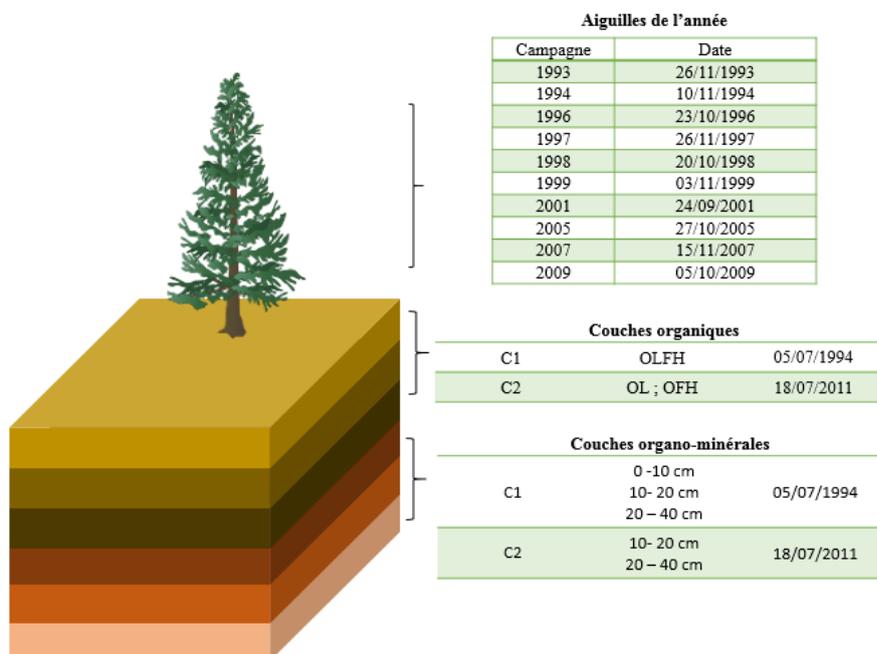
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
NE	Embrun (7)	6 345

- Dates d'échantillonnage



*L'échantillon foliaire 2011 est présente mais les données de dates d'échantillonnage ne sont pas disponibles

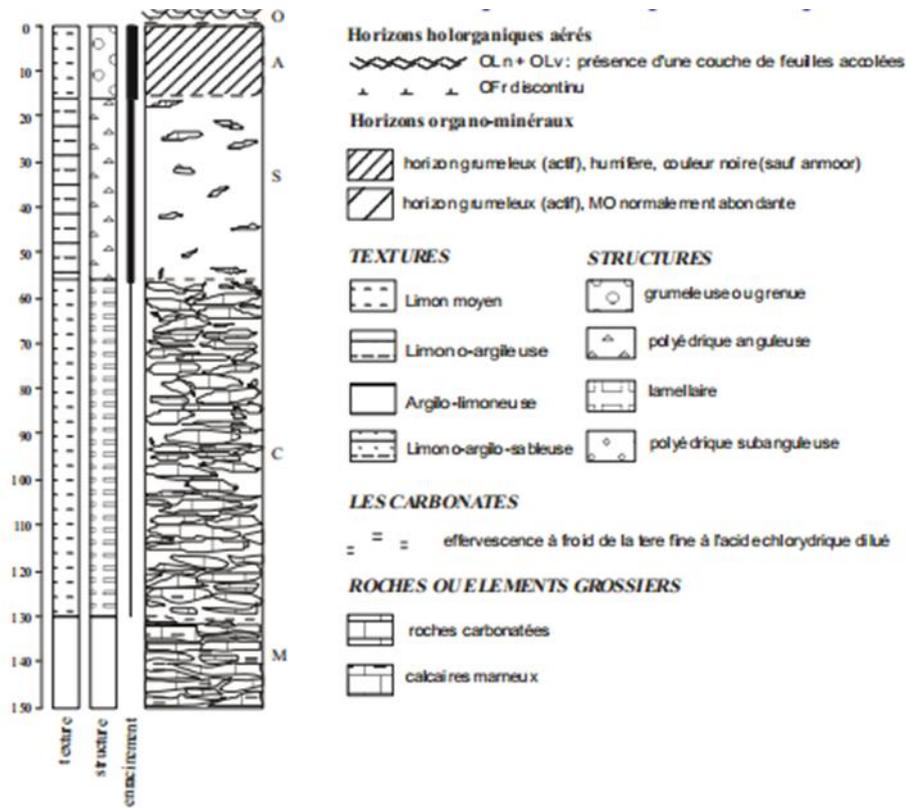
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : calcisol
- ❖ Une texture limono-argileuse, peu caillouteux et à terre fine non carbonatée
- ❖ L'activité biologique est bonne avec une forte activité de vers de terre et la minéralisation de l'azote est bonne
- ❖ Géologie : terres noires du callovien supérieur – oxfordien

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	53,8	3,7	15	6,0	-	Saturé	0,86
10 - 20	23,3	2,2	11	5,9	-	Saturé	0,92
20 - 40	17,8	1,8	10	6,3	-	Saturé	0,86

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A	0 - 15	46,4	38,0	9,3	3,2	3,1	6,2
S	25 - 35	34,1	29,9	9,8	3,0	23,2	5,6
C	70 - 100	23,1	24,6	13,0	1,9	37,4	6,9

• Profil de sol

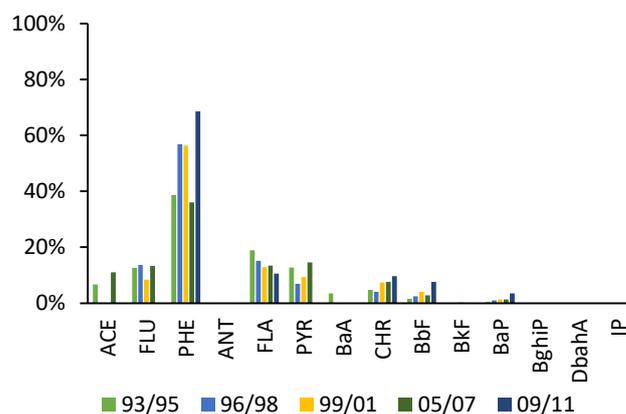


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	109	66	59	47	24

• Profils des HAP

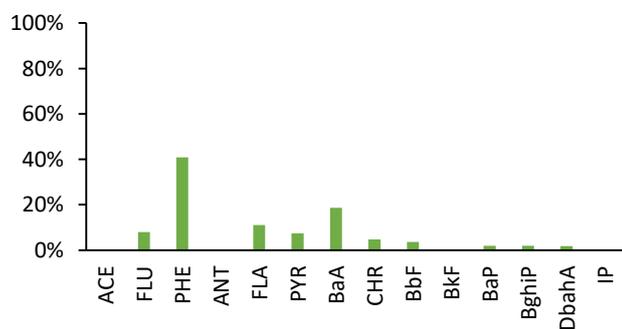


Horizons organiques

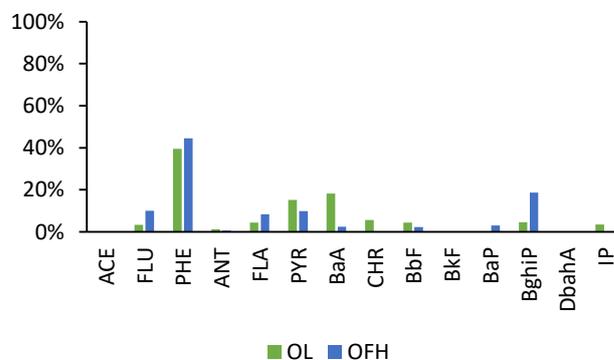
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	86	
	C2	106	91

• Profile des HAP

C1



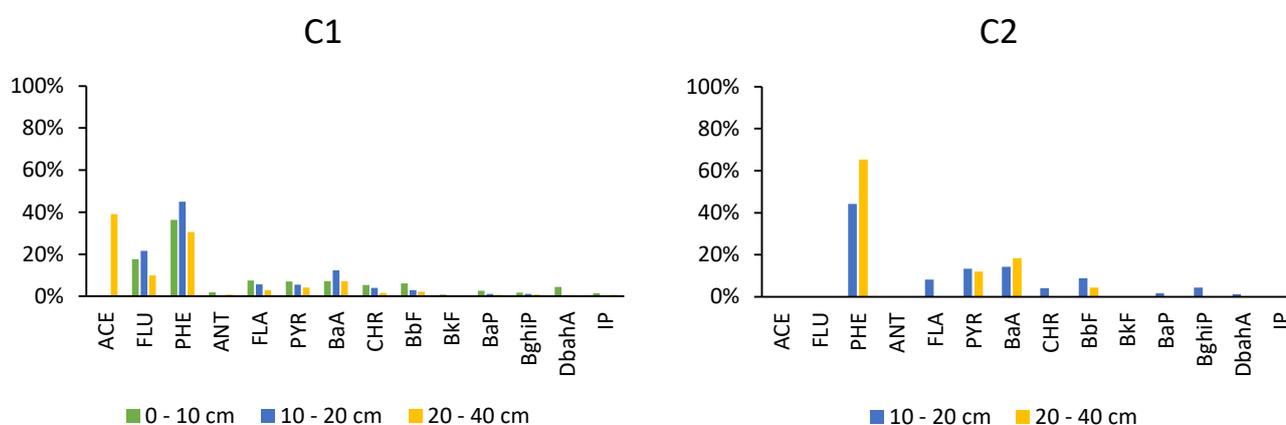
C2



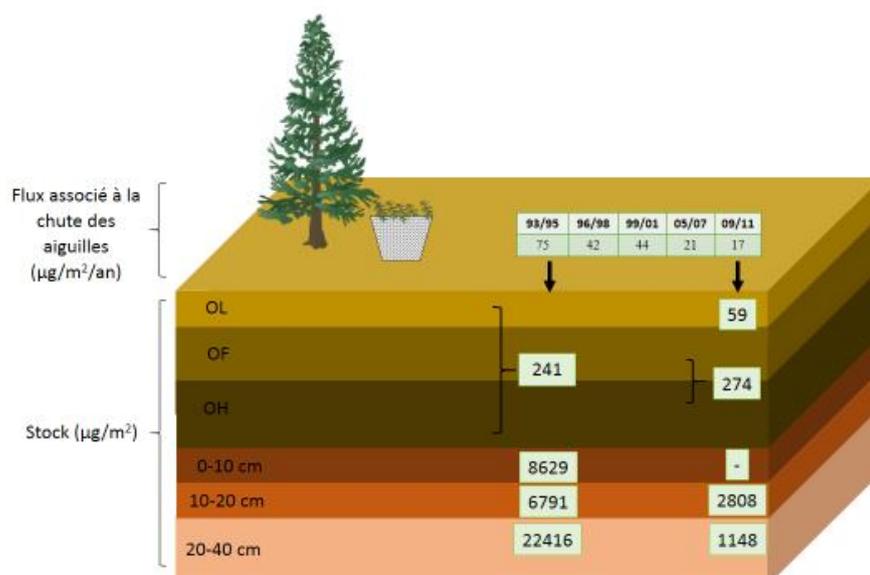
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	100	83	164
	C2	-	34	8
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g OC)	C1	1761	3339	8933
	C2	-	1042	450

- Profils des HAP



Flux et stocks



SP11

Forêt domaniale de la Callong-Mirailles

Commune de Belvis (Aude)

Latitude : 42°52'02" N

Longitude : 2°06'04" E

Altitude : 950 m

Climat : montagnard

Rattachement phytosociologique : *Fagion sylvaticae*

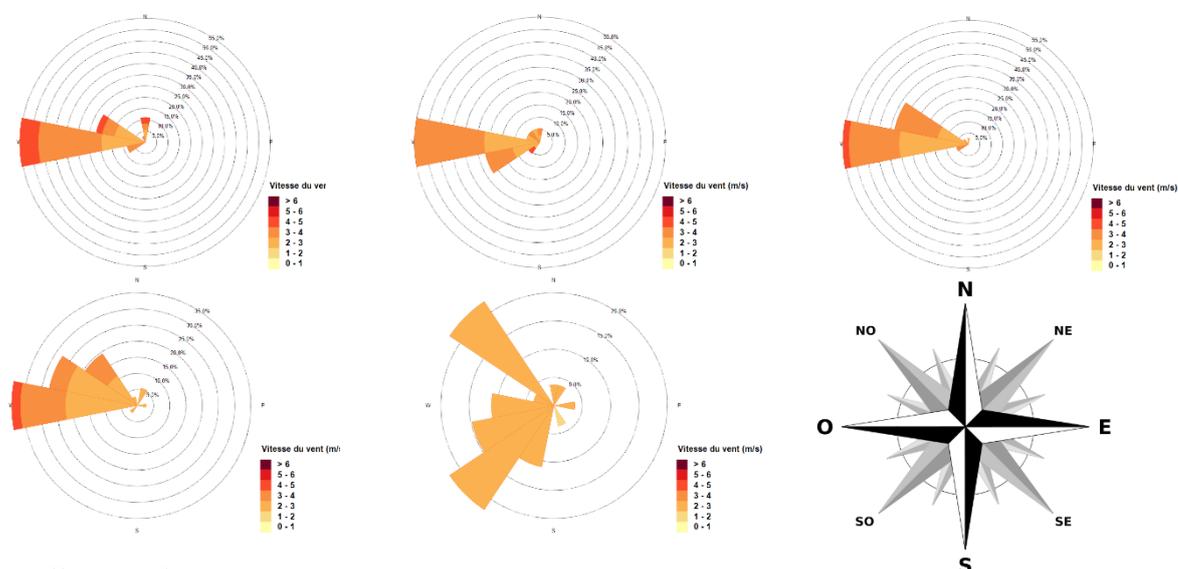
Essence(s) secondaire(s) : aucun



- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	720	706	702	763	693
Température moyenne (°C)	11	12	12	11	12

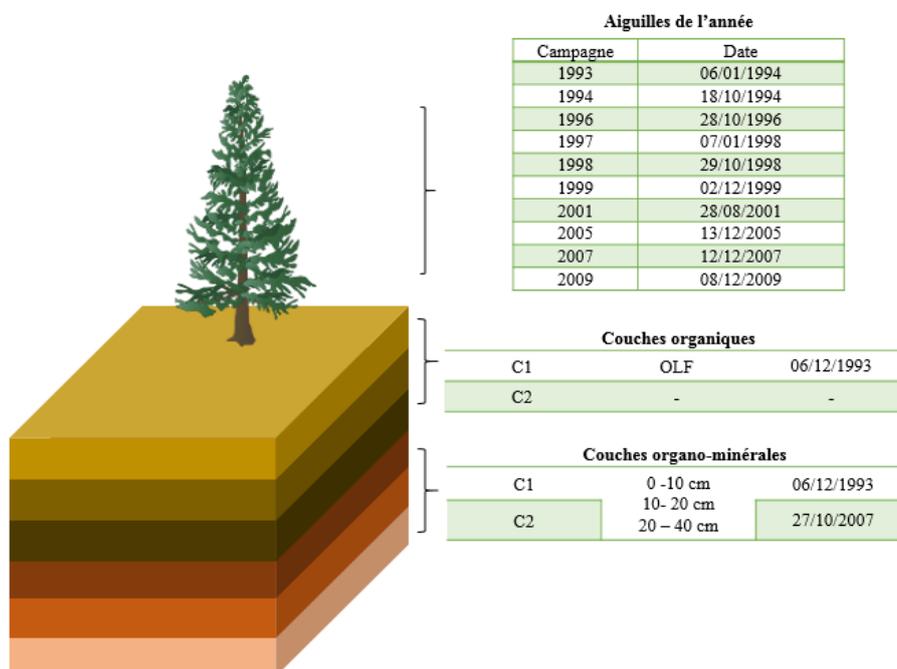
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
O	Tarascon sur Ariège (39)	3 493
	Foix (40)	9 658
	Lavelanet (19)	6 727
NO	Belesta (15)	1 105
	Laroque-d'Olmes (20)	2 705
SO	Andorre-la-Vieille (55)	22 256

- **Dates d'échantillonnage**



*L'échantillon foliaire 2011 est présente mais les données de dates d'échantillonnage ne sont pas disponibles

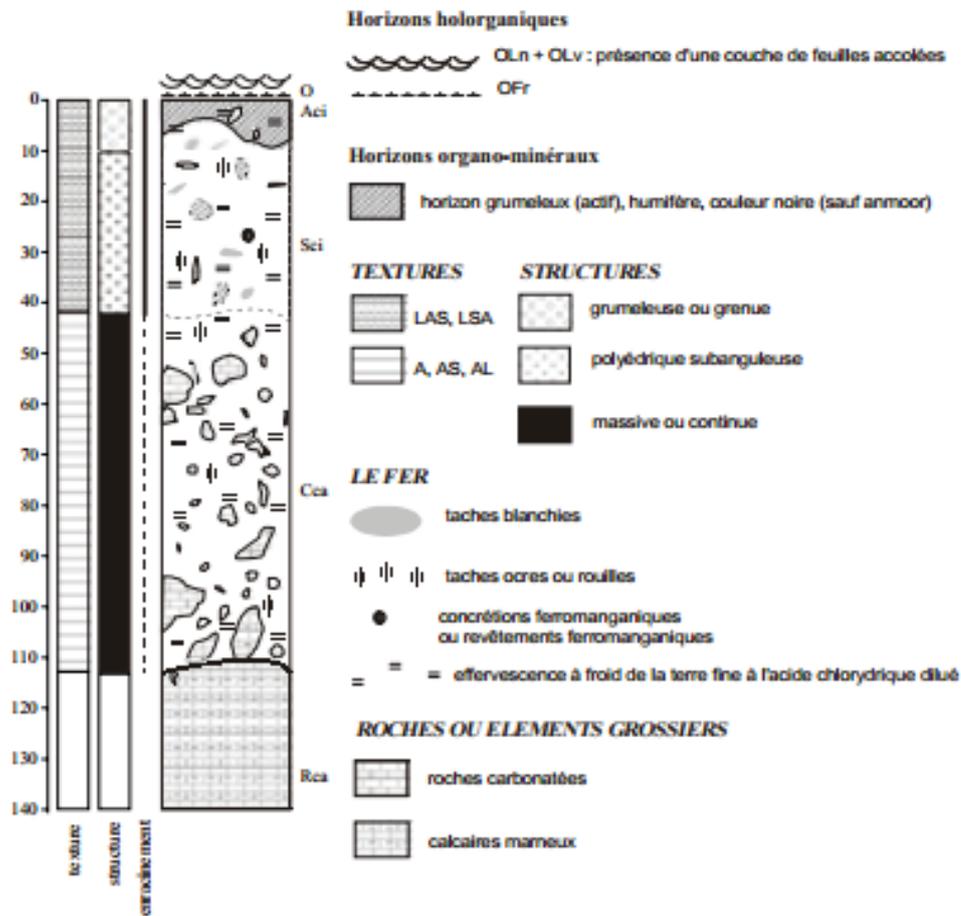
- **Description pédologique**

- ❖ Type de sol : calcisol
- ❖ Une texture limono-argilo-sableuse
- ❖ Une charge en éléments grossiers calcaires faible
- ❖ La minéralisation de l'azote est favorable
- ❖ Géologie : marnes

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	40,8	2,8	15	6,0	-	Saturé	0,95
10 - 20	20,9	1,8	12	5,7	-	Saturé	1,03
20 - 40	13,9	1,4	10	5,9	-	Saturé	1,23

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
Aci	0 - 5	43,2	43,3	10,0	1,7	0,8	6,3
Sci	10 - 30	44,9	42,3	11,1	1,4	0,3	6,6
Cci	60 - 100	33,5	34,7	13,2	3,7	14,9	8,5

- Profil de sol

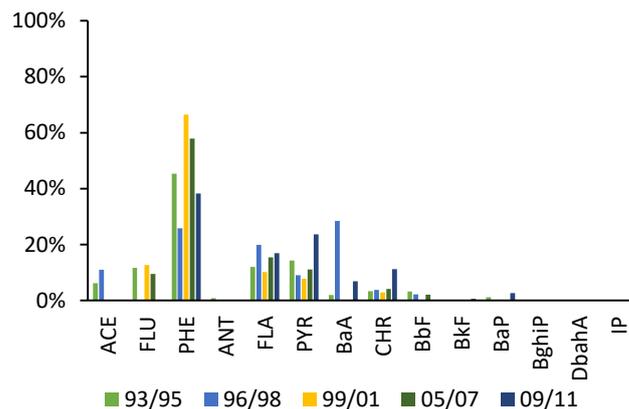


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	121	77	60	30	30

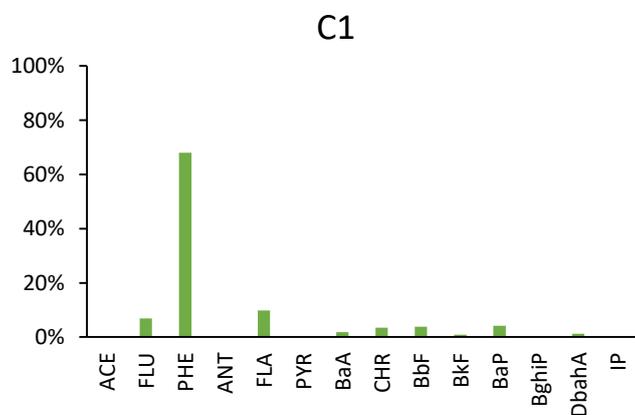
- Profils des HAP



Horizons organiques

Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps) - C1		203	-
- C2	-	-	-

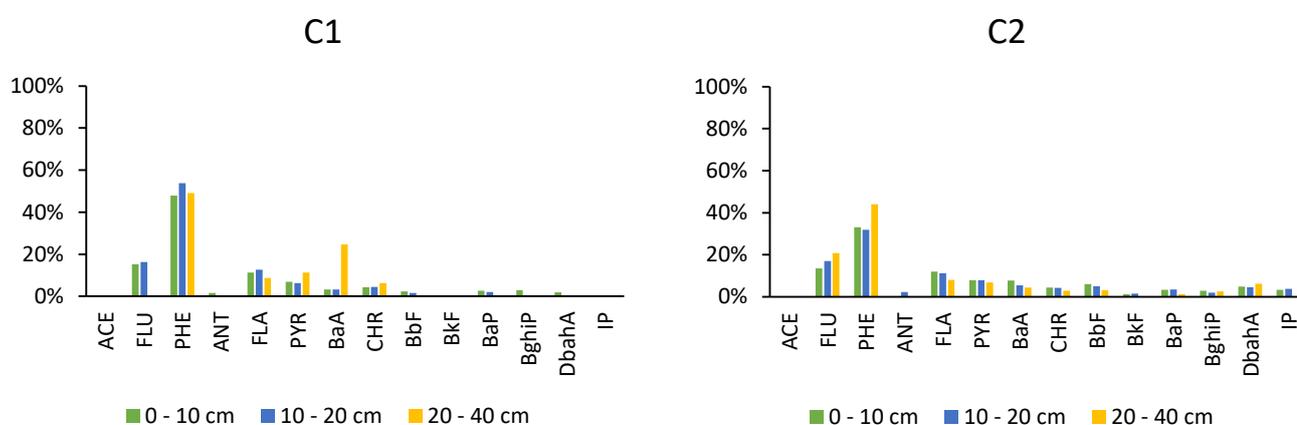
- Profils des HAP



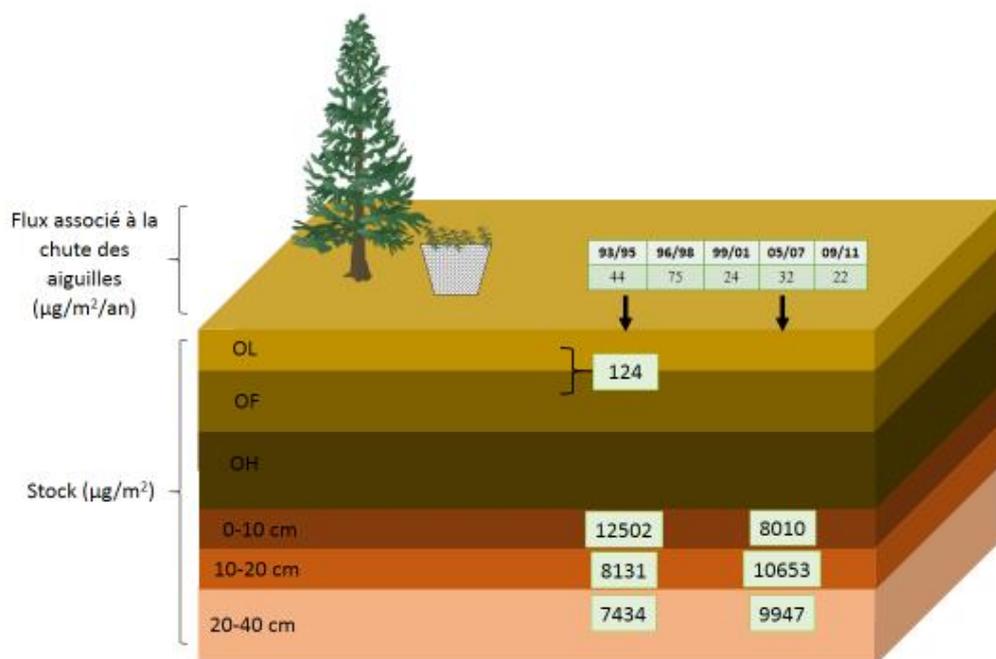
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	133	81	31
	C2	85	106	41
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	2895	2787	1801
	C2	1912	3830	2242

- Profils des HAP



Flux et stocks



SP38

Forêt domaniale de Saint-Hugon

Commune de la chapelle du Bard (Isère)

Latitude : 45°25'17" N

Longitude : 6°07'53" E

Altitude : 1100 m

Climat : montagnard

Rattachement phytosociologique : *Geranio nodosi-Fagenion sylvaticae*

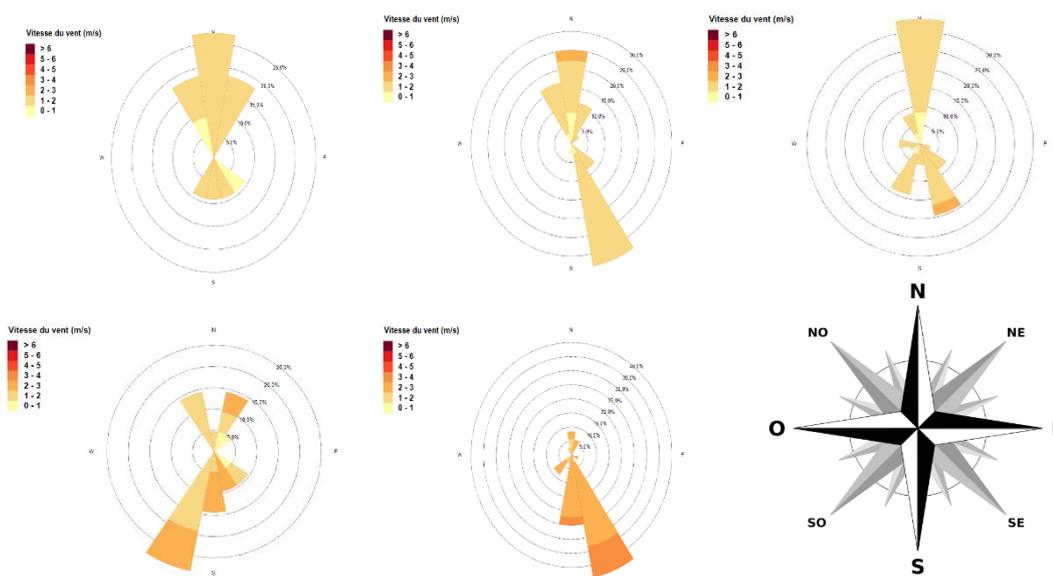
Essence(s) secondaire(s) : aucun



- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	1281	859	1043	817	669
Température moyenne (°C)	11	12	12	13	14

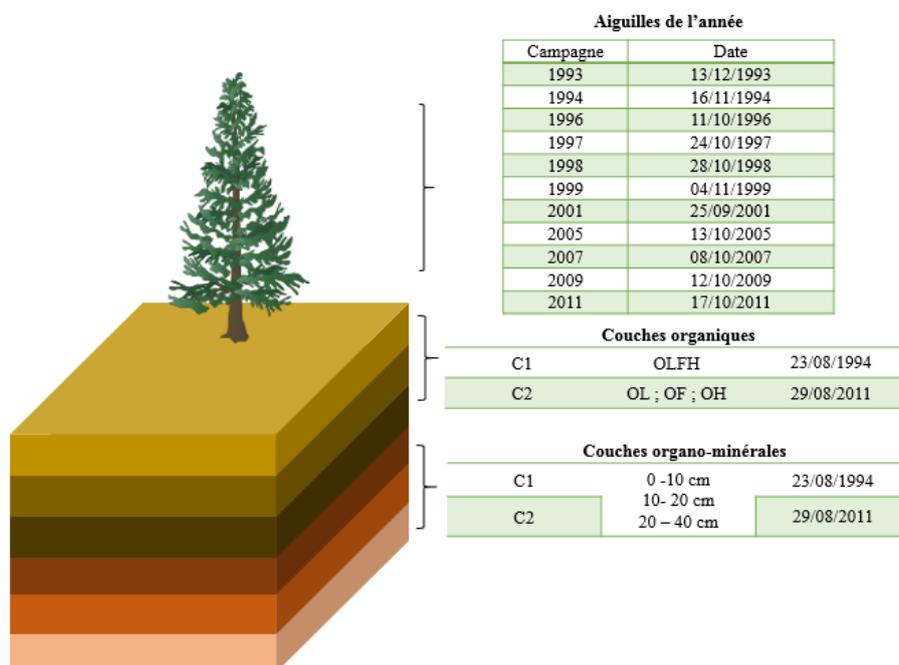
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
N	La Rochette (4)	3 258
	Annecy (54)	51 119
SE	La Chambre (16)	1 149
	Saint Jean de Maurienne (25)	8 633
SO	Grenoble (34)	156 793

- Dates d'échantillonnage



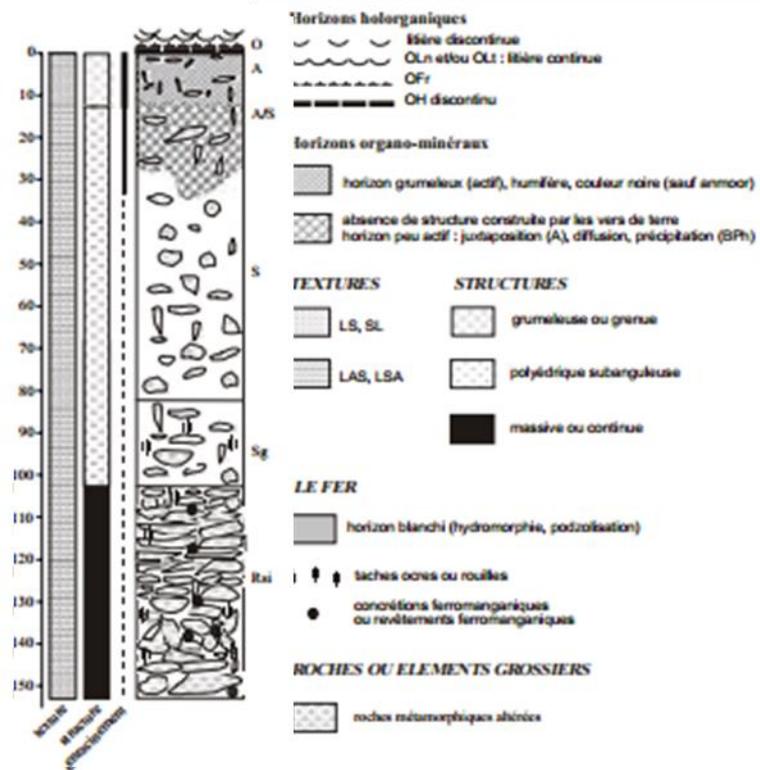
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : alocrisol typique
- ❖ Dépôts glaciaires limono-argilo-sableux fortement caillouteux reposant sur des schistes
- ❖ Une charge en éléments grossiers forte en profondeur
- ❖ L'activité biologique est bonne dans l'horizon A, mais les conditions climatiques et forestières font que les litières ne sont pas facilement transformées d'où le développement d'un horizon OH peu épais et irrégulier
- ❖ Géologie : formations glaciaires wurmiennes

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	35,3	2,1	17	4,3	7,63	14,5	0,54
10 - 20	24,9	1,6	16	4,5	4,68	9,6	0,6
20 - 40	19,6	1,3	15	4,6	3,41	11,4	0,66

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A	0 - 10	18,1	22,2	12,5	12,8	34,4	4,2
S	40 - 70	11,2	17,1	9,6	12,3	49,8	5,9
Sg	80 - 100	12,4	20,2	9,1	13,6	44,7	5,1

- Profil de sol

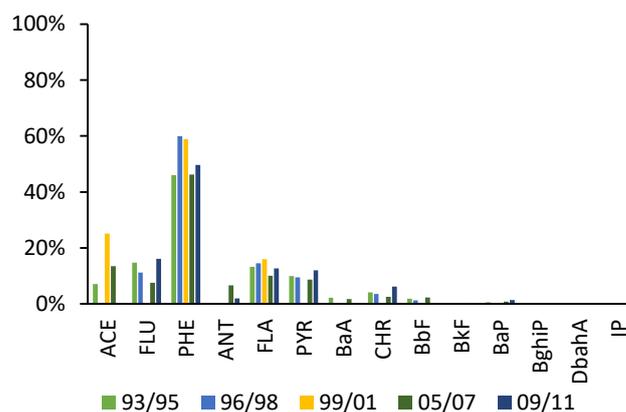


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	103	69	30	252	39

- Profils des HAP

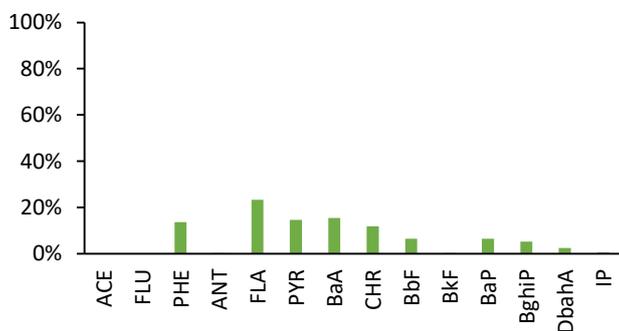


Horizons organiques

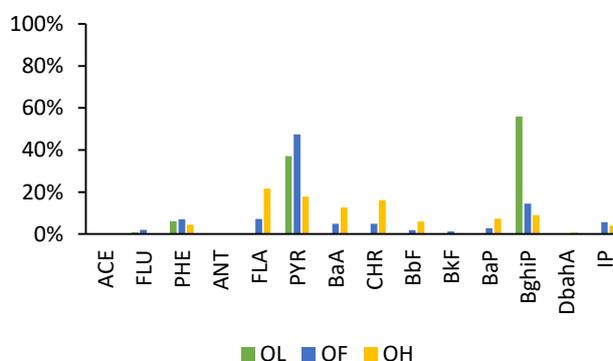
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	586	
	C2	483	2242

- Profils des HAP

C1



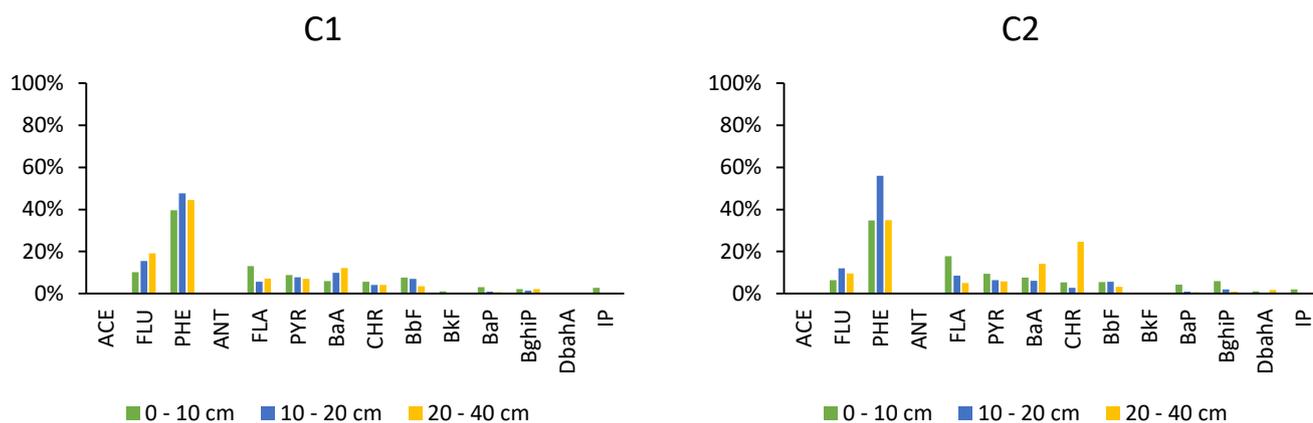
C2



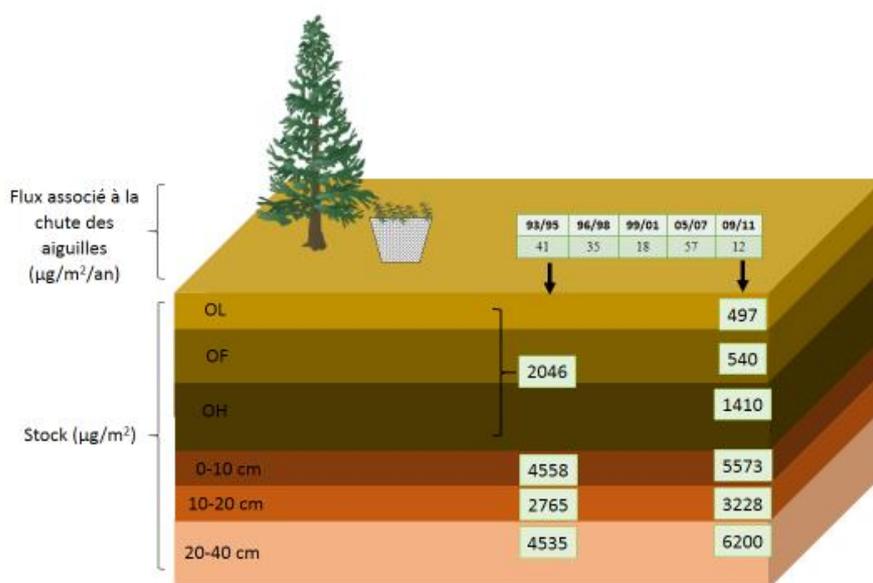
Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
Σ14 [HAP] (ng/g ps)	C1	135	88	69
	C2	165	102	94
Σ14 [HAP] (ng/g Corg)	C1	4780	4073	4940
	C2	2943	3153	5051

- Profils des HAP



Flux et stocks



SP57

Forêt domaniale d'Abreschviller Commune d'Abreschviller (Moselle)

Latitude : 48°36'36" N

Longitude : 7°08'02" E

Altitude : 400 m

Climat : continental

Rattachement phytosociologique : *Luzulo luzuloidis-Fagenion sylvaticae*

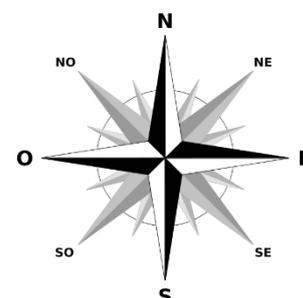
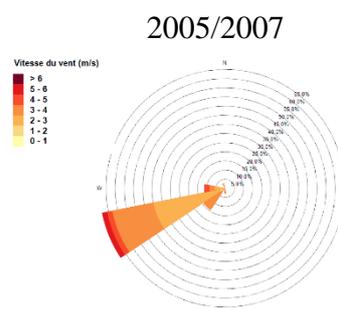
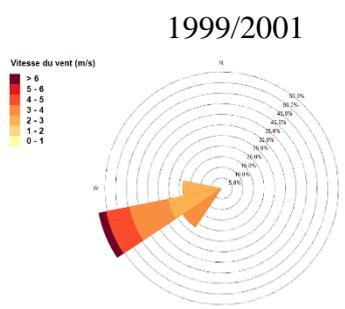
Essence(s) secondaire(s) : épicéa commun



- Données météorologiques

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
Précipitation (mm)	635	802	984	772	693
Température moyenne (°C)	13	12	12	12	12

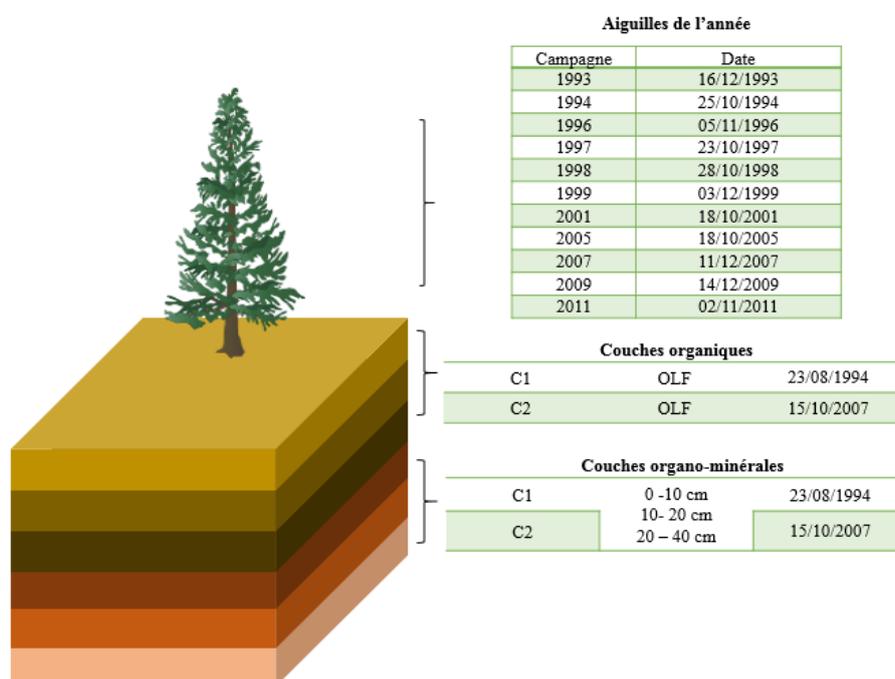
- Roses des vents dominants



- Villes proches

Direction	Ville (distance Km)	Nombre d'habitants
SO	Badonviller (22)	1 588
	Baccarat (34)	4 663
	Raon l'étape (30)	6 710
	Rambervillers (46)	5 669
	Epinal (68)	33 528

- Dates d'échantillonnage



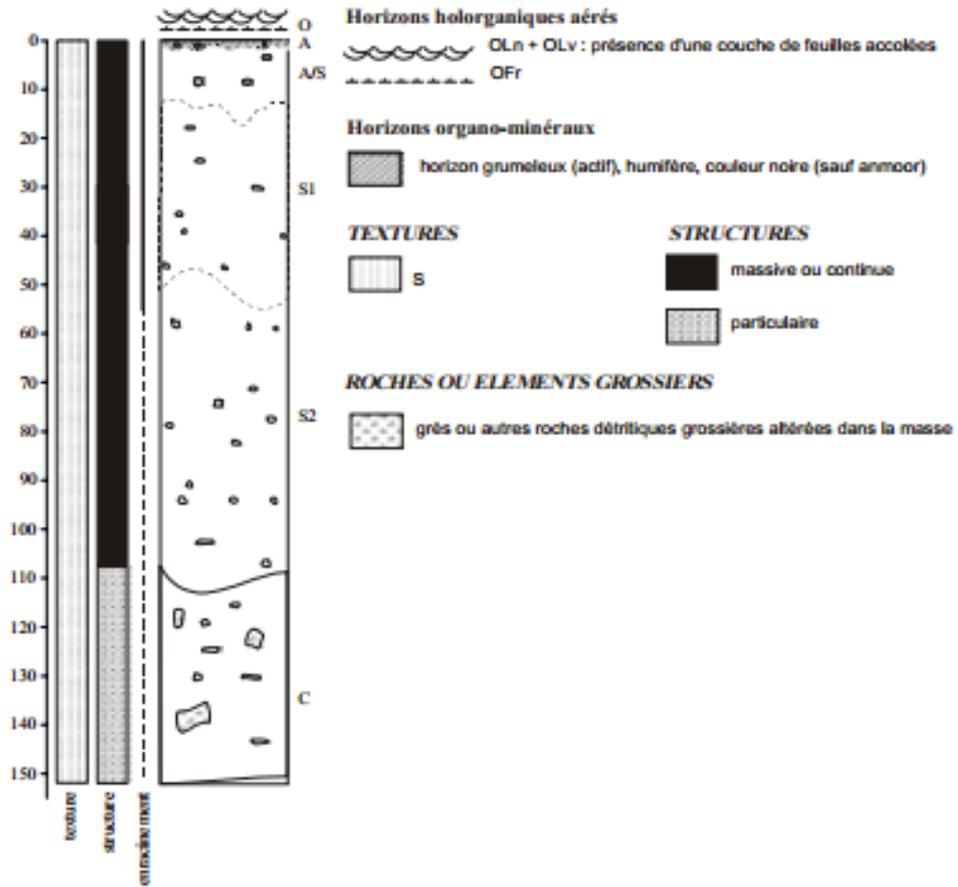
- Description pédologique

- ❖ Type de sol : alocrisol typique
- ❖ Formations sableuses peu caillouteuses issues de l'altération des grès
- ❖ La minéralisation de l'azote est faible
- ❖ Géologie : grès vosgien du buntsandstein moyen (trias)

Profondeur (cm)	C%	N%	C/N	pH eau	CEC	Taux de saturation %	Densité apparente (g/cm ³)
0 - 10	22,5	1,2	18	4,2	3,52	15,9	1,05
10 - 20	13,1	0,6	22	4,4	2,48	10,9	1,09
20 - 40	8,2	0,4	21	4,7	1,38	13,8	1,16

Horizon	Profondeur (cm)	Granulométrie %					pH eau
		A	LF	LG	SF	SG	
A	0 - 7	6,0	5,5	3,4	16,1	69,0	4,0
S1	40 - 60	5,2	6,8	4,7	21,6	61,7	4,6
C	120 - 140	11,1	3,1	4,3	45,2	36,3	4,4

• Profil de sol

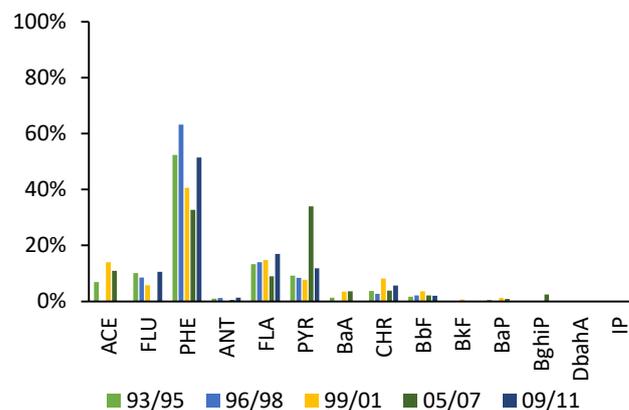


Résultats

Aiguilles

Période	93/95	96/98	99/01	05/07	09/11
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	147	98	68	89	38

- Profils des HAP

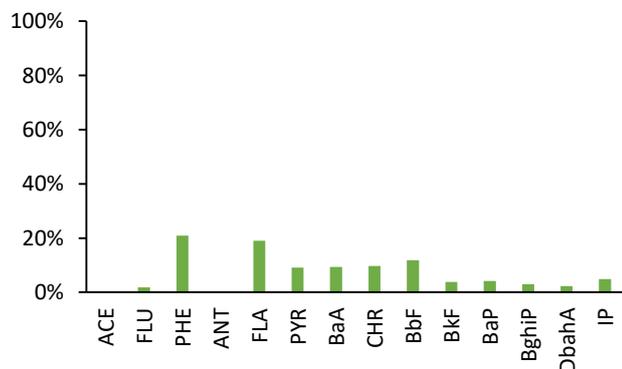


Horizons organiques

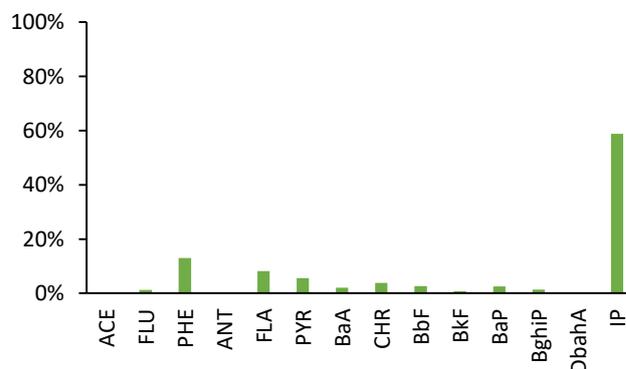
Horizon	OL	OF	OH
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	409	-
	C2	450	-

- Profils des HAP

C1



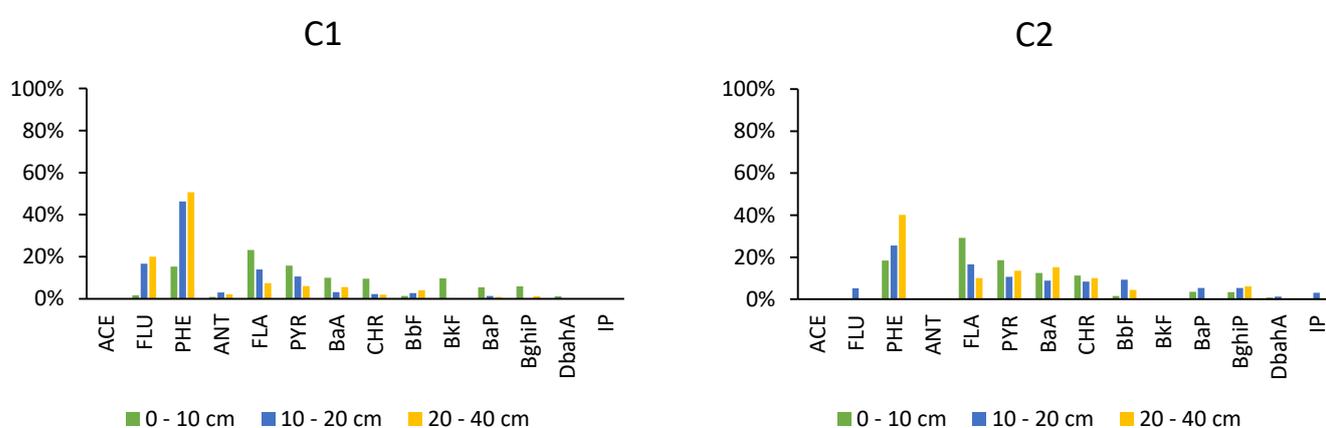
C2



Horizons organo-minéraux

Profondeur (cm)		0 - 10	10 - 20	20 - 40
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g ps)	C1	244	30	46
	C2	197	93	28
$\Sigma 14$ [HAP] (ng/g Corg)	C1	10070	4073	4940
	C2	7069	5942	3184

- Profils des HAP



Flux et stocks

